

ISSN 2227-2925 (print)
ISSN 2500-1558 (online)

12+

Том 14 N 1

2024



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

**Прикладная химия
и биотехнология**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Прикладная химия
и биотехнология

Том 14 N 1 (48) 2024



ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского национального исследовательского
технического университета



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ
Том 14 N 1 (48) 2024

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор:

Евстафьев С.Н.

д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и биотехнологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Заместитель главного редактора:

Львов А.Г.

д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и биотехнологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Боровский Г.Б.

д.б.н., профессор, заместитель директора Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск, Россия)

Братская С.Ю.

д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией сорбционных процессов Института химии ДВО РАН (г. Владивосток, Россия)

Варфоломеев С.Д.

д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва, Россия)

Верпоорт Фрэнсис

доктор наук, профессор кафедры экологических технологий, пищевых технологий и молекулярной биотехнологии Гентского Университета Глобал Кампус (филиал в Корее), (г. Инчхон, Корея)

Воронов В.К.

д.х.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры информатики Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Гао Эньцзюнь

профессор, заведующий лабораторией координационной химии Шеньянского института химической технологии (г. Шеньян, Китай)

Дадашев М.Н.

д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры физической и коллоидной химии Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина (г. Москва, Россия)

Иоелович М.Я.

д.х.н., профессор, руководитель химического отдела биотехнологической компании Celdesigner (г. Реховот, Израиль)

Непомнящих А.И.

д.ф.-м.н., профессор, Заслуженный деятель науки РФ, заместитель директора Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск, Россия)

Никольшин П.А.

д.х.н., заместитель генерального директора по науке Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти (г. Москва, Россия)

Пуревсурен Б.

доктор наук, академик АН Монголии, заведующий лабораторией химии угля Института химии и химической технологии АН Монголии (г. Улан-Батор, Монголия)

Рахимнеджад Мостафа

доктор наук, профессор кафедры химической инженерии Технологического университета Бабола Ноширвани (г. Бабол, Иран)

Рогожин В.В.

д.б.н., профессор, заведующий лабораторией исследования биологически активных веществ Якутской государственной сельскохозяйственной академии (г. Якутск, Россия)

Саловарова В.П.

д.б.н., профессор, заведующий кафедрой физико-химической биологии Иркутского государственного университета (г. Иркутск, Россия)

Санжиб Кумар Панда

доктор наук, профессор, профессор кафедры наук о жизни и биоинформатики Университета Ассам (г. Силчар, Индия)

Сироткин А.С.

д.т.н., директор Института пищевых производств и биотехнологии Казанского национального исследовательского технического университета (г. Казань, Россия)

Ульянов Б.А.

д.т.н., профессор кафедры химической технологии топлива Ангарского государственного технического университета (г. Ангарск, Россия)

Хуторянский В.В.

к.х.н., профессор фармацевтической школы Университета Рединга (г. Лондон, Великобритания)

Цивилева О.М.

д.б.н., ведущий научный сотрудник Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов ФИЦ «Саратовский научный центр РАН» (г. Саратов, Россия)

Чхенкели В.А.

д.б.н., профессор, заведующий кафедрой анатомии, физиологии и микробиологии Иркутского государственного аграрного университета (г. Иркутск, Россия)

Шэнь Яньмин

профессор, заместитель декана факультета химической инженерии Шеньянского института химической технологии (г. Шеньян, Китай)

Ответственный секретарь:

Чеснокова А.Н.

к.х.н., доцент кафедры химии и биотехнологии Иркутского национального исследовательского технического университета (г. Иркутск, Россия)

Журнал основан в 2011 г.

Периодичность издания – 4 раза в год

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Свидетельство ПИ № ФС77-62814 от 18 августа 2015 г.

Подписной индекс в ООО «Урал-Пресс» – 41903

Адрес ООО «Урал-Пресс»: 620026, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, 130

Учредитель и издатель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Издательство:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83А

Адрес редакции:

Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ауд. Е-211

E-mail: biochem@istu.edu

**PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY
IZVESTIYA VUZOV
PRIKLADNAYA KHIMIYA I BIOTEKHNOLOGIYA
Volume 14 No. 1 (48) 2024**

EDITORIAL BOARD

Editor in Chief

Sergei N. Evstaf`ev

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Chemistry and Biotechnology Department, Irkutsk National Research Technical University, (Irkutsk, Russia)

Deputy Chief Editor

Andrey G. Lvov

Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Chemistry and Biotechnology Department, Irkutsk National Research Technical University, (Irkutsk, Russia)

Editorial council

Gennadiy B. Borovskii

Dr. Sci. (Biology), Professor, Deputy Director of the Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia)

Svetlana Yu. Bratskaya

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Correspondent member of RAS, Head of the Laboratory of Sorption Processes, Institute of Chemistry FEB RAS (Vladivostok, Russia)

Sergey D. Varfolomeyev

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Correspondent member of RAS, Director of N.M. Emmanuel Institute of Biochemical Physics (Moscow, Russia)

Francis Verpoort

Ph.D. (Chemistry), Professor, Department of Environmental Technology, Food Technology and Molecular Biotechnology, Ghent University Global Campus (Incheon, Korea)

Vladimir K. Voronov

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Mathematics Department, Irkutsk National Research Technical University (Irkutsk, Russia)

Enjun Gao

Professor, Head of the Laboratory of Coordination Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology (Shenyang, China)

Mirali N. Dadashev

Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chief Researcher, Physical and Colloid Chemistry Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, (Moscow, Russia)

Mikhail Ya. Ioelovich

Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Chemical Department, Biotechnology Company "Celdesigner" (Rehovot, Israel)

Alexander I. Nepomnyashchikh

Dr. Sci. (Phys.Math.), Professor, Honored Worker of Science of the Russian Federation, Deputy Director of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk, Russia)

Pavel A. Nikulshin

Dr. Sci. (Chemistry), Deputy General Director for Science, All-Russian Research Institute for Oil Refining (Moscow, Russia)

Purevsuren Barnasan

Dr. Sci. (Chemistry), Academician of Mongolian AS, Head of the Laboratory of Coal Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology of Mongolian AS (Ulan Bator, Mongolia)

Mostafa Rahimnejad

Ph.D. (Biotechnology-Chemical Engineering), Professor, Chemical Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology (Babol, Iran)

Vasily V. Rogozhin

Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of the Laboratory for Bioactive Substance Studies, Yakutsk State Agricultural Academy (Yakutsk, Russia)

Valentina P. Salovarova

Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of Physical and Chemical Biology Department, Irkutsk State University (Irkutsk, Russia)

Sanjib Kumar Panda

Ph.D., Professor, Department of Life Science & Bioinformatics, Assam University (Silchar, India)

Alexander S. Sirotkin

Dr. Sci. (Engineering), Director of Institute of Food Production and Biotechnology, Kazan National Research Technical University (Kazan, Russia)

Boris A. Ulyanov

Dr. Sci. (Engineering), Professor, Chemical Technology of Fuel Department, Angarsk State Technical University (Angarsk, Russia)

Vitaliy V. Khutoryanskiy

Cand. Sci. (Chemistry), Professor, Pharmaceutical School, University of Reading (London, Great Britain)

Olga M. Tsvileva

Dr. Sci. (Biology), Leading Researcher, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms RAS (Saratov, Russia)

Vera A. Chkhenkeli

Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of Anatomy, Physiology and Microbiology Department, Irkutsk State Agricultural University (Irkutsk, Russia)

Yanming Shen

Professor, Vice-Dean of Department of Chemical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology (Shenyang, China)

Executive Secretary

Alexandra N. Chesnokova

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Chemistry and Biotechnology Department, Irkutsk National Research Technical University (Irkutsk, Russia)

The journal was founded in 2011

The journal is issued 4 times a year

The journal is registered with the Federal Agency for Supervision of Communications,
Information Technologies and Mass Media

Certificate registration FS 77-62814 of 18 August, 2015

The subscription code in Ural-Press LLC: 41903

The postal address of Ural-Press LLC: 130, Mamin-Sibiriyak St., Yekaterinburg, 620026, Russian Federation

Founder and Publisher:

the Federal State Budget Educational Institution of Higher Education

"Irkutsk National Research Technical University"

83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

Publishing Office:

the Federal State Budget Educational Institution of Higher Education

"Irkutsk National Research Technical University"

83A, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

Editorial address:

E-211, 83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation,

E-mail: biochem@istu.edu

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Применение моделей кинетики для исследования скорости сорбции в системе ионы аммония – прокаленный сорбент	6
Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Нуралиева Г.Х. Влияние структурообразователя на реологические свойства полимерной смеси на основе полиэтиленов низкой и высокой плотности....	19
Рябова В.О., Аюрова О.Ж., Очиров О.С., Григорьева М.Н., Стельмах С.А. Термомеханические и механические свойства биоцидных материалов на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и поливинилового спирта.....	27
Дударев В.И., Минаева Л.А. Применение углеродных сорбентов для извлечения марганца из растворов.....	35

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Ядерец В.В., Карпова Н.В., Глаголева Е.В., Петрова К.С., Шибаета А.С., Джавахия В.В. Каротиноиды: обзор основных биотехнологических способов и условий получения.....	41
Адамович С.Н., Вятчина О.Ф., Рубаненко Н.А., Оборина Е.Н., Катеринич М.Д., Гриценко И.М., Джиоев Ю.П., Ушаков И.А., Григорьева А.С., Бугдаева Б.А., Залуцкая К.М., Степаненко Л.А., Арефьева Н.А., Саловарова В.П., Злобин В.И. Протатраны – биостимуляторы роста энтомопатогенных бактерий <i>Bacillus thuringiensis</i>	55
Фомина Т.И., Кукушкина Т.А. Биологически активные вещества некоторых очитковых (Sedoideae), культивируемых в условиях Западной Сибири.....	65
Жигжитжапова С.В., Никитина Е.П., Базарсадуева С.В., Дыленова Е.П., Аненхонов О.А., Тараскин В.В., Раднаева Л.Д. Состав жирных кислот высших водных растений озера Котокель как ценного биологического сырья.....	72
Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. Об использовании пророщенных семян гороха с отделенными проростками в пищевых технологиях.....	83
Спиридонова Е.В., Капустина И.С., Гурина, В.В. Семёнова Н.В., Озолина Н.В. Изучение влияния ионов меди на состав фитостероинов вакуолярной мембраны <i>Beta vulgaris</i> L.	90
Устинская Я.В., Темнов М.С., Еськова М.А., Меронюк К.И., Дворецкий Д.С. Исследование антибиотического действия неполярного экстракта микроводорослей <i>Chlorella sorokiniana</i> в отношении грамположительных бактерий.....	99
Цырульникова А.С., Попова Л.М., Иванченко О.Б., Сюй Х., Почкаева Е.И., Вершилов С.В. Производные смоляных кислот: фунгицидные свойства и прогнозирование спектра биологической активности.....	108

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Соснина Д.В., Алтынов А.А., Кокорина Ю.С., Киргина М.В., Богданов И.А. Получение углеводов топливного ряда из возобновляемого сырья.....	121
Нифтулаева С.А., Мамедова Е.В., Мамедов И.Г. Глубокие эвтектические растворители на основе глицерина как селективные экстрагенты для извлечения ароматических углеводов и нефтяных кислот из модельного топлива.....	129

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ширеторова В.Г., Эрдынеева С.А., Раднаева Л.Д. Аминокислотный состав пыльцы <i>Pinus sylvestris</i> L. и <i>Pinus sibirica</i> Du Tour, произрастающих в Прибайкалье.....	135
--	-----

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

- Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A.** Application of kinetic models to study the sorption rate in the 'ammonium ions–calcined sorbent' system..... 6
- Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Nuraliyeva G.H.** Influence of structure-forming agent on rheological properties of polymer mixture based on low and high density polyethylene..... 19
- Ryabova V.O., Ayurova O.Zh., Ochirov O.S., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A.** Thermomechanical and mechanical properties of biocidal materials based on polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol..... 27
- Dudarev V.I., Minaeva L.A.** Use of carbon sorbents to extract manganese from solutions..... 35

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

- Yaderets V.V., Karpova N.V., Glagoleva E.V., Petrova K.S., Shibaeva A.S., Dzhavakhiya V.V.** Carotenoids: Overview of the main methods and conditions of their preparation..... 41
- Adamovich S.N., Vyatchina O.F., Rubanenko N.A., Oborina E.N., Katerinich M.D., Gritsenko I.M., Dzhioev Yu.P., Ushakov I.A., Grigorieva A.S., Bugdaeva B.A., Zalutskaya K.M., Stepanenko L.A., Arefieva N.A., Salovarova V.P., Zlobin V.I.** Protatrans – growth biostimulants for centomopathogenic bacteria *Bacillus thuringiensis*..... 55
- Fomina T.I., Kukushkina T.A.** Biologically active compounds in selected Sempervivoideae (Sedoideae) cultivated in Western Siberia..... 65
- Zhigzhitzhapova S.V., Nikitina E.P., Bazarsadueva S.V., Dylenova E.P., Anenkhnov O.A., Taraskin V.V., Radnaeva L.D.** Composition of fatty acids of higher aquatic plants in Lake Kotokel as valuable biological raw materials..... 72
- Matveev Yu.I., Averyanova E.V.** Potential uses of sprouted pea seeds with separated sprouts in food production..... 83
- Spiridonova E.V., Kapustina I.S., Gurina V.V., Semyonova N.V., Ozolina N.V.** Effect of copper ions on the composition of phytosterols of the vacuolar membrane of *Beta vulgaris* L. 90
- Ustinskaya Ya.V., Temnov M.S., Eskova M.A., Meronyuk K.I., Dvoretzky D.S.** Antibiotic study of non-polar microalgae extract *Chlorella sorokiniana* against gram-positive bacteria..... 99
- Tsyruelnikova A.S., Popova L.M., Ivanchenko O.B., Suy H., Pochkaeva E.I., Vershilov S.V.** Resin acid derivatives: fungicidal properties and prediction of the spectrum of biological activity..... 108

CHEMICAL TECHNOLOGY

- Sosnina D.V., Altynov A.A., Kokorina Yu.S., Kirgina M.V., Bogdanov I.A.** Production of fuel-grade hydrocarbons from renewable raw materials..... 121
- Niftullayeva S.A., Mamedova Y.V., Mamedov I.G.** Deep eutectic solvents based on glycerol as selective extractants for the recovery of aromatic hydrocarbons and petroleum acids from model fuel..... 129

BRIEF COMMUNICATION

- Shiretorova V.G., Erdyneeva S.A., Radnaeva L.D.** Amino acid composition of pollen *Pinus sylvestris* L. and *Pinus sibirica* Du Tour growing in the Baikal region..... 135

Научная статья
УДК 544.723.21
EDN: ZDJIFM
DOI: 10.21285/achb.894



Применение моделей кинетики для исследования скорости сорбции в системе ионы аммония – прокаленный сорбент

Т.Г. Короткова✉, А.М. Заколюкина, С.А. Бушумов

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Российская Федерация

Аннотация. Целью работы являлось проведение экспериментальных исследований в статических условиях кинетики сорбции по извлечению ионов аммония из водного раствора при дозе сорбента 5 г. Сорбент получен путем прокаливания золошлаковых отходов, накопленных на золоотвале по схеме гидрозолоудаления. Начальная концентрация ионов аммония в модельных растворах составляла 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Объем модельного раствора – 50 см³. Для каждой начальной концентрации получены кривые кинетики сорбции ионов аммония при времени сорбции 10, 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. Обработка кинетических кривых проведена по уравнениям кинетики Лагергрена (псевдопервого порядка), Хо и Маккея (псевдовторого порядка), Морриса – Вебера (диффузионной) и Еловича. Показано, что все уравнения кинетики адекватно описывают экспериментальные данные. Приведена линейная корреляция уравнений. Для определения лимитирующей стадии в модели Морриса – Вебера использовано уравнение Бойда. Установлено, что лимитирующим механизмом сорбции ионов аммония прокаленным сорбентом является внешнедиффузионный. Модель Лагергрена наилучшим образом описывает экспериментальные данные по кинетике сорбции, коэффициент детерминации R² составил 0,9801–0,9949. Приведены графические кривые скорости сорбции от величины адсорбции и времени сорбции. Последние описываются следующими зависимостями: по модели Лагергрена – экспоненциальной и полиномиальной, по модели Хо и Маккея – полиномиальной, а по моделям Морриса – Вебера и Еловича – степенной зависимостью. Все зависимости характеризуют наибольшую скорость сорбции на начальном этапе сорбции, что согласуется с исследованиями ученых по сорбции загрязняющих веществ из водных растворов различными сорбентами.

Ключевые слова: золошлак, теплоэнергетика, аммоний ион, сорбент, модели кинетики сорбции

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № МФИ-20.1/57 (грант Кубанского научного фонда, номер государственной регистрации 122101000007-2).

Для цитирования: Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Применение моделей кинетики для исследования скорости сорбции в системе ионы аммония – прокаленный сорбент // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 6–18. DOI: 10.21285/achb.894. EDN: ZDJIFM.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Application of kinetic models to study the sorption rate in the ‘ammonium ions–calcined sorbent’ system

Tatyana G. Korotkova✉, Alina M. Zakolyukina, Svyatoslav A. Bushumov

Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation

Abstract. This study examines sorption kinetics for the extraction of ammonium ions from an aqueous solution under static conditions using 5 g of sorbent. The sorbent was obtained by calcining ash and slag waste accumulated in the ash dump following hydraulic ash removal. The initial concentrations of ammonium ions in the model solutions were 5, 20, 50 and 100 mg/dm³. The volume of the model solution was 50 cm³. For each initial concentration, the kinetic curves of the ammonium ion sorption at the sorption duration of 10, 30, 60, 90, 120, 150 and 180 min were obtained. The kinetic curves were processed using the Lagergren (pseudo-first order), Ho and McKay (pseudo-

© Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А., 2024

second order), Morris-Weber (diffusion) and Elovich kinetic equations. It was demonstrated that all kinetic equations adequately describe the experimental data. The linear correlation of the equations was given. The Boyd equation was used to determine the limiting stage in the Morris-Weber model. It was established that the external diffusion mechanism is limiting for the sorption of ammonium ions by a calcined sorbent. The Lagergren model, with a coefficient of determination R^2 of 0.9801–0.9949, best described the experimental data on sorption kinetics. Sorption rate curves as a function of the adsorption value and sorption time were given. The latter are described by exponential and polynomial dependence according to the Lagergren model, polynomial dependence according to the Ho and McKay model and exponential dependence according to the Morris-Weber and Elovich models. The sorption rate was the highest at the initial stage of sorption for all dependencies, which is consistent with previous studies on the sorption of pollutants from aqueous solutions using various sorbents.

Keywords: ash slag, thermal power engineering, ammonium ion, sorbent, sorption kinetics models

Funding. Kuban Science Foundation supported the research (project MFI-20.1/57).

For citation: Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Application of kinetic models to study the sorption rate in the 'ammonium ions-calcined sorbent' system. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):6-18. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.894. EDN: ZDJIFM.

ВВЕДЕНИЕ

Процессу сорбции ионов аммония из сточных вод различными сорбентами и природными цеолитами посвящено большое количество работ, в которых на модельных растворах в статических и динамических условиях изучена кинетика сорбции в широком диапазоне концентраций ионов аммония и доз сорбента [1–5].

Для описания кинетики сорбции разработаны термодинамически обоснованные и полуэмпирические модели кинетики и получены уравнения, связывающие величину адсорбции (сорбционную емкость) в текущий момент времени A_t с величиной адсорбции при равновесии A_e и временем сорбции t (например, уравнения псевдопервого (Лагергрена) и псевдвторого (Хо и Маккея) порядков), либо только со временем сорбции (например, уравнение внутримолекулярной диффузии Морриса – Вебера, уравнение Еловича). По полученным кривым можно провести оценку времени сорбции до достижения значения величины адсорбции A_t , близкой к равновесной A_e [6, 7].

Анализ кинетических моделей, используемых для удаления загрязнителей модифицированными и нативными сорбентами, приведен в обзорах [8, 9]. Практическое применение уравнений кинетики для извлечения ионов аммония из водного раствора рассмотрено в работах [1, 2, 7, 10–13]. После определения констант уравнения результаты экспериментальных данных в основном представлены графически в координатах $A_t = f(t)$.

Уравнение кинетики сорбции, записанное в дифференциальной форме (dA_t/dt), определяет скорость сорбции. Авторам статьи не удалось обнаружить публикации со сравнительной оценкой кривых скорости сорбции, полученных по различным моделям кинетики при одних и тех же исходных данных.

Целью работы являлось исследование кинетики сорбции ионов аммония прокаленным сорбентом на основе золошлаковых отходов теплоэнергетики при дозе сорбента 5 г и обработка экспериментальных данных двухпараметрическими уравнениями кинетики псевдопервого порядка (Лагергрена), псевдвторого порядка (Хо и Маккея), диффузионной (Морриса – Вебера) и Еловича, определение коэффициентов уравнений методом линеаризации и анализ расчетных кривых скорости сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся прокаленный сорбент, полученный путем прокаливания в муфельной печи при температуре 600 °С золошлаковых отходов, накопленных на золоотвале Новочеркасской государственной районной электростанции (г. Новочеркасск, Россия). Физико-химические свойства прокаленного сорбента определены нами в работе [14].

Все эксперименты проводили в статических условиях при температуре 25 ± 2 °С. Концентрацию ионов аммония в растворах определяли в аккредитованной в национальной системе аккредитации аналитической лаборатории ООО «Аналитическая лаборатория Кубани» на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ (ООО «Экротхим», Россия).

Содержание ионов аммония в растворах X , мг/дм³, рассчитывали по выражению

$$X = \frac{C \times 50}{V}, \quad (1)$$

где C – содержание ионов аммония, найденное по градуировочной характеристике, мг/дм³ [15]; V – объем аликвоты раствора, отобранный на анализ, см³; 50 – объем спектрофотометрируемого раствора, см³.

$$C = \frac{D + 0,00233}{0,64269} \quad (2)$$

где D – оптическая плотность по спектрофотометру ПЭ-5300ВИ.

Эффективность извлечения ионов аммония E , %, определяли путем отношения количества ионов аммония, поглощенных сорбентом, к количеству ионов аммония в исходном растворе, выраженному в процентах:

$$E = \frac{C_0 V - (V - v_p m) C}{C_0 V} \times 100 = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} + \frac{v_p m C}{C_0 V} \right) \times 100, \quad (3)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов аммония в растворе, мг/дм³; C – текущая концентрация ионов аммония в растворе после сорбции за определенный промежуток времени, мг/дм³; V – объем исходного раствора ($V = 0,05$ дм³); v_p – удельный поровый объем прокаленного сорбента ($v_p = 0,506 \times 10^{-3}$ дм³/г); m – масса сорбента, г.

Величину адсорбции (сорбционную емкость) прокаленного сорбента A , мг/г, по отношению к ионам

аммония рассчитывали по уравнению с учетом порового объема сорбента:

$$A = \frac{C_0V - [C(V - v_p m)]}{m} = \frac{(C_0 - C)V}{m} + C v_p. \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе и продолжительности сорбции на эффективность извлечения ионов аммония. Выполнены экспериментальные исследования для начальной концентрации C_0 ионов аммония в модельных растворах 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Для каждой концентрации приготовлено по 7 модельных растворов и проведена статическая сорбция в течение 10, 30, 60, 90, 150 и 180 мин. Доза сорбента во всех исследованиях принята равной 5 г, объем модельного раствора 50 см³. В экспериментах использована коническая колба вместимостью 100 см³, в которую помещали магнитный цилиндрический

мешалник. Колбу с раствором устанавливали на магнитную мешалку ММ 2А (Laboratori Pstroje, Чехия). Частота вращения перемешивающего устройства принята равной 200 об/мин, водородный показатель рН = 7. Данные параметры являются рациональными и получены нами в работе [15]. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм³, определена по выражению (1) с учетом выражения (2). Эффективность извлечения ионов аммония E , %, из водного раствора вычислена по уравнению (3), величина адсорбции A , мг/г, – по уравнению (4).

Зависимость эффективности извлечения ионов аммония E , %, от продолжительности сорбции t , мин, при различных начальных значениях концентраций ионов аммония в растворе C_0 5, 20, 50 и 100 мг/дм³ приведены на рис. 1. При небольших начальных концентрациях

Таблица 1. Влияние начальной концентрации ионов аммония в растворе на эффективность извлечения и величину адсорбции

Table 1. Effect of the initial concentration of ammonium ions in solution on the extraction efficiency and adsorption value

Время контакта t , мин	Масса сорбента m , г	Оптическая плотность раствора D	Аликвота раствора, взятая на анализ V , см ³	Концентрация ионов аммония в растворе после сорбции C , мг/дм ³	Величина адсорбции A , мг/г	Эффективность извлечения ионов аммония E , %
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 5 мг/дм ³						
10	5,0000	0,264	5,0	4,144	0,0107	21,314
30	5,0003	0,154	5,0	2,432	0,0269	53,813
60	5,0003	0,145	10,0	1,146	0,0391	78,236
90	5,0001	0,064	10,0	0,516	0,0451	90,202
120	4,9994	0,049	10,0	0,399	0,0462	92,417
150	4,9998	0,040	10,0	0,329	0,0469	93,747
180	5,0009	0,036	10,0	0,298	0,0472	94,338
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 20 мг/дм ³						
10	4,9993	0,222	1,0	17,452	0,0343	17,153
30	4,9989	0,110	1,0	8,739	0,1171	58,515
60	4,9988	0,268	5,0	4,206	0,1601	80,033
90	5,0019	0,089	5,0	1,421	0,1864	93,254
120	5,0003	0,045	5,0	0,736	0,1930	96,504
150	4,9987	0,036	5,0	0,596	0,1944	97,169
180	5,0001	0,032	5,0	0,534	0,1949	97,464
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 50 мг/дм ³						
10	5,0001	0,300		47,041	0,0534	10,678
30	4,9984	0,226		35,527	0,1628	32,540
60	4,9981	0,124		19,656	0,3135	62,676
90	5,0011	0,088	0,5	14,055	0,3665	73,313
120	5,0014	0,069		11,099	0,3945	78,926
150	4,9985	0,059		9,543	0,4095	81,880
180	4,9991	0,058		9,387	0,4110	82,176
Начальная концентрация ионов аммония в растворе 100 мг/дм ³						
10	4,9986	0,361		94,221	0,1055	10,545
30	5,0011	0,270		70,622	0,3294	32,952
60	4,9985	0,199		52,210	0,5045	50,431
90	5,0014	0,149	0,3	39,244	0,6272	62,742
120	4,9992	0,125		33,020	0,6866	68,650
150	4,9988	0,116		30,686	0,7088	70,866
180	4,9985	0,115		30,427	0,7113	71,112

ионов аммония C_0 эффективность извлечения ионов аммония E является достаточно высокой. Наибольшая E по окончании процесса сорбции, равная 97,464%, получена при начальной концентрации ионов аммония в растворе 20 мг/дм³. При начальных концентрациях 50 и 100 мг/дм³ E снижается и составляет 82,176 и 71,112% соответственно. Аналогичный вывод получен нами при экспериментальном исследовании аналогичных модельных растворов при дозе прокаленного сорбента 1 г [15] и при дозе 2 г [16].

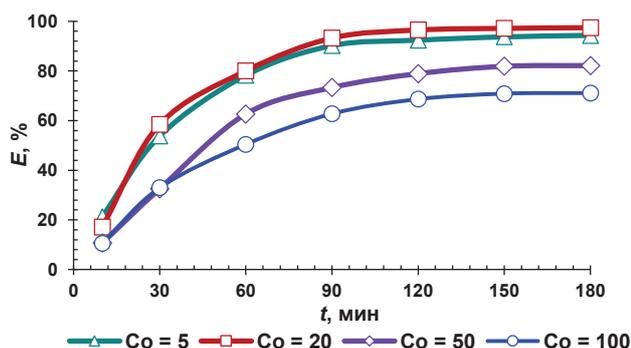


Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения от продолжительности сорбции при различных начальных значениях концентраций ионов аммония в растворе (доза сорбента 5 г на 50 см³ раствора, pH = 7, температура 25±2 °С, частота вращения перемешивающего устройства 200 об/мин)

Fig. 1. Relationship between extraction efficiency and sorption duration at different initial values of ammonium ion concentrations in solution (sorbent dose 5 g per 50 mL solution, pH = 7, temperature 25±2 °C, mixing device rotation speed 200 rpm)

Обработка экспериментальных данных (см. табл. 1) проведена на основе двухпараметрических кинетических моделей адсорбции псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, диффузионной и Еловича.

Модели кинетики. Модель псевдопервого порядка (Лагергрена) описывает внешнедиффузионную (пленочную) кинетику взаимодействия ионов компонента около частицы сорбента. Уравнение скорости сорбции псевдопервого порядка имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = k_1(A_e - A_t), \quad (5)$$

где A_e , A_t – значение величины адсорбции при равновесии и в момент времени t , мг/г; k_1 – константа скорости сорбции псевдопервого порядка, 1/мин; t – время сорбции, мин.

Интегрирование уравнения (5) в пределах от 0 до A_t и от 0 до t позволяет получить кинетическое уравнение псевдопервого порядка

$$A_t = A_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (6)$$

Линеаризация уравнения (6) имеет вид:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t. \quad (7)$$

Линейная зависимость строится в координатах

$$\ln(A_e - A_t) = f(t). \quad (8)$$

Характерной особенностью уравнения (7) является наличие параметра A_e в левой и правой частях уравнения. A_e определяли методом постепенного приближения следующим образом. Задавались значением A_e и рассчитывали $\ln(A_e - A_t)$. Строили график в координатах $\ln(A_e - A_t)$ от t . Методом наименьших квадратов рассчитывали коэффициенты уравнения прямой $y = ax + b$, где $b = \ln(A_e)$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Проверяли сходимость значений $\ln(A_e)$ (\ln от заданного A_e) и полученного (значение b). Снова задавались значением A_e и т.д. до достижения сходимости между $\ln(A_e)$ и b с высокой точностью. Относительная погрешность не превышает 0,006%.

На рис. 2 приведена линейная корреляция уравнения псевдопервого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Коэффициент детерминации R^2 является достаточно высоким (0,9801–0,9949), что указывает на внешнедиффузионную адсорбцию.

В модели псевдвторого порядка (Хо и Маккея) учитывается вклад внешней пленочной диффузии и внутренней диффузии ионов в частице сорбента.

Уравнение скорости сорбции псевдвторого порядка имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = k_2(A_e - A_t)^2, \quad (9)$$

где A_e , A_t – значение величины адсорбции при равновесии и в момент времени t , мг/г; k_2 – константа скорости сорбции псевдвторого порядка, г/(мг×мин); t – время сорбции, мин.

Интегрирование уравнения (9) в пределах от 0 до A_t и от 0 до t позволяет получить кинетическое уравнение псевдвторого порядка

$$\frac{1}{A_e - A_t} = \frac{1}{A_e} + k_2 t. \quad (10)$$

Наиболее распространенной формой записи уравнения (10) является преобразованное уравнение

$$A_t = \frac{A_e^2 k_2 t}{A_e k_2 t + 1}. \quad (11)$$

Линеаризация уравнения (11) имеет вид

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}. \quad (12)$$

Величина $k_2 A_e^2$ в уравнении (12) характеризует начальную скорость сорбции.

Линейная зависимость строится в координатах

$$\frac{t}{A_t} = f(t). \quad (13)$$

На рис. 3 приведена линейная корреляция уравнения псевдвторого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Коэффициент детерминации R^2 также является высоким (0,9272–0,9889), что указывает на значительное преобладание внешнедиффузионного массообмена над внутридиффузионным.

Диффузионная модель (Морриса – Вебера) применяется для определения лимитирующей стадии процесса адсорбции. Кинетическое уравнение Морриса – Вебера имеет вид

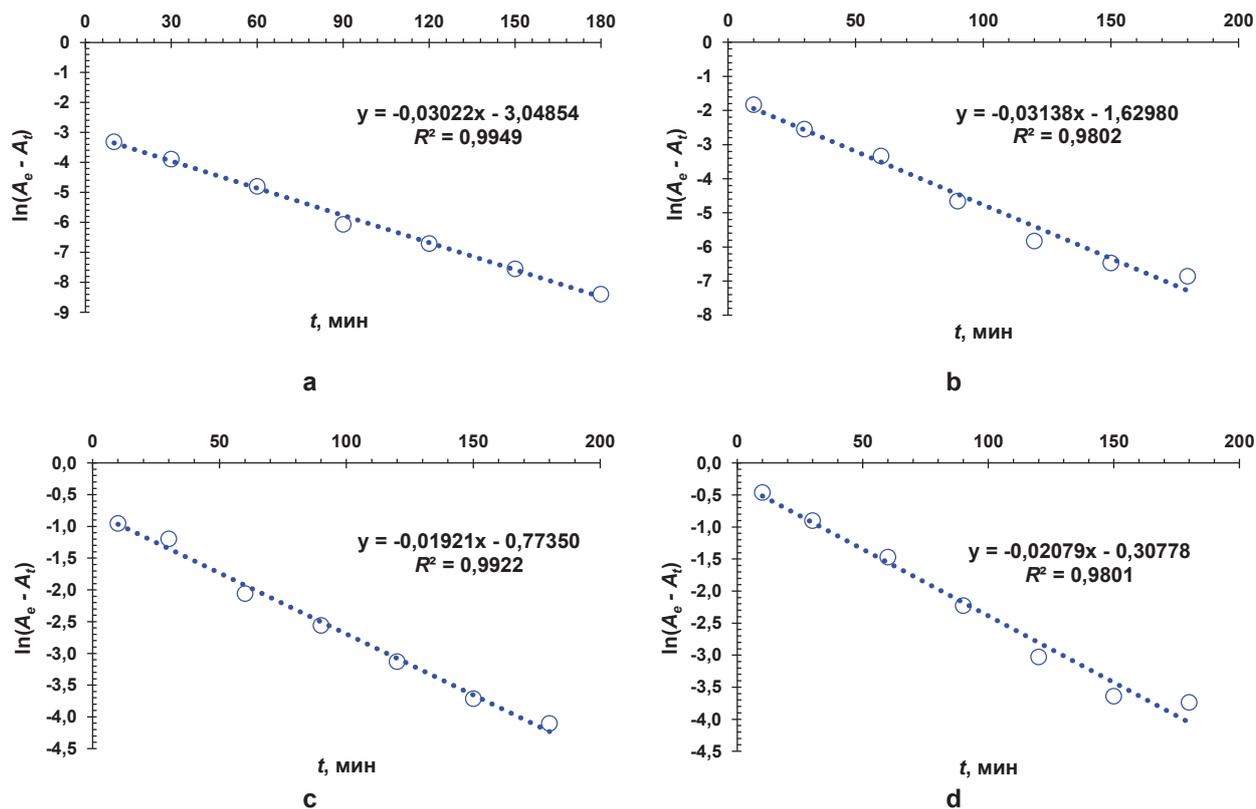


Рис. 2. Линейная корреляция уравнения псевдопервого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (b), 50 (с) и 100 (d) мг/дм³

Fig. 2. Linear correlation of the pseudo first order equation at initial concentration of ammonium ions in solution of 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

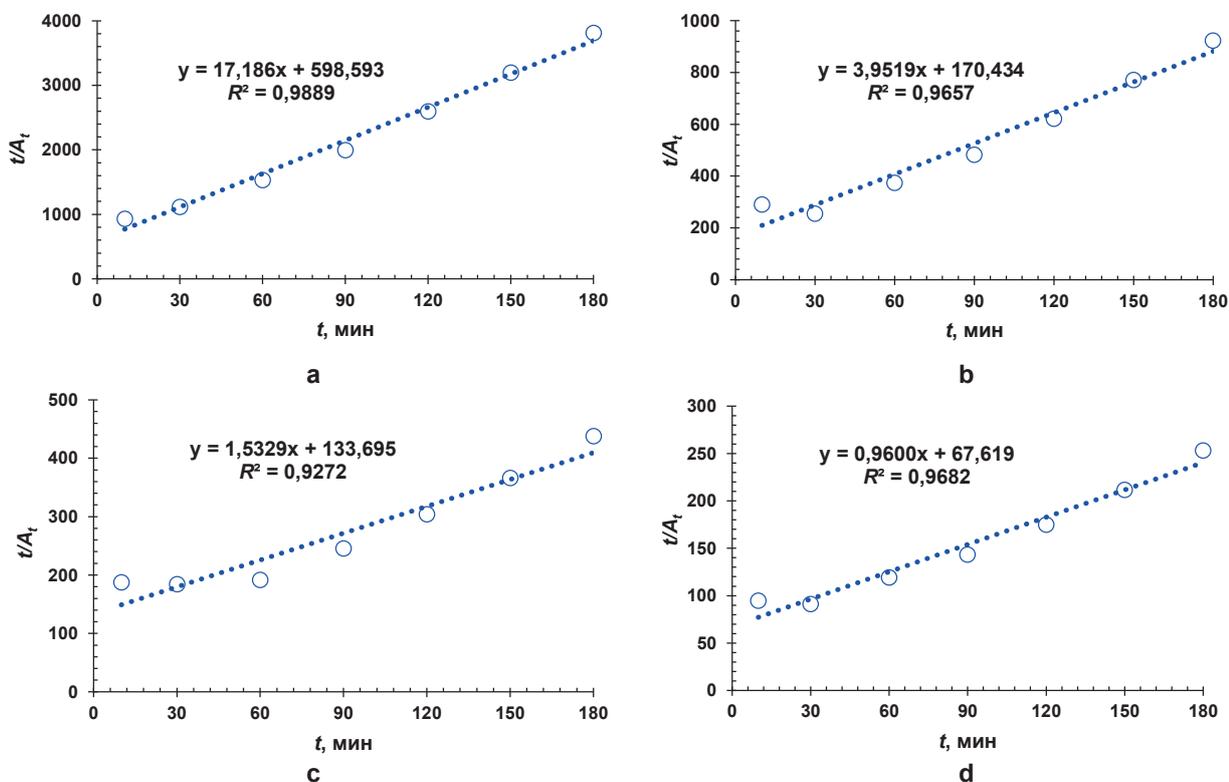


Рис. 3. Линейная корреляция уравнения псевдovторого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (b), 50 (с) и 100 (d) мг/дм³

Fig. 3. Linear correlation of the pseudo second order equation at initial concentration of ammonium ions in solution of 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

$$A_t = k_p \sqrt{t} + C, \quad (14)$$

где k_p – константа скорости диффузии, мг/(г×мин^{1/2}); t – время сорбции, мин; C – константа, связанная с толщиной пограничного слоя.

Продифференцируем уравнение (14):

$$dA_t = d(C) + \sqrt{t}d(k_p) + \frac{k_p}{2\sqrt{t}}d(t). \quad (15)$$

При постоянных значениях k_p и C дифференциальное уравнение скорости сорбции диффузионной модели имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = \frac{k_p}{2\sqrt{t}}. \quad (16)$$

Для определения лимитирующей стадии воспользуемся уравнением Бойда при $n = 1$ [6]:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) e^{-B_t t}, \quad (17)$$

где F характеризует степень завершенности процесса; B_t – параметр Бойда.

$$F = \frac{A_t}{A_e}. \quad (18)$$

Приравняв правые части уравнений (17) и (18) и прологарифмировав обе части, найдем B_t :

$$B_t = -\ln \left[\frac{\pi^2}{6} (1 - F) \right] = -\ln \left(1 - \frac{A_t}{A_e} \right) - 0,4977. \quad (19)$$

Линейная зависимость уравнения Морриса – Вебера (14) строится в координатах

$$A_t = f(\sqrt{t}). \quad (20)$$

На рис. 4 приведена линейная корреляция уравнения диффузионной модели при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³.

Аппроксимация экспериментальных данных выражена двумя линейными функциями, что соответствует двум стадиям диффузии ионов аммония. Линейная функция с большим углом наклона отвечает первому участку и характеризует внешнюю диффузию, с меньшим углом наклона – второму участку. Внутренней диффузии отвечают кинетические параметры, характеризующиеся углом наклона второго участка. Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, пропорционален толщине пленки около частицы адсорбента. Коэффициенты детерминации R^2 являются достаточно высокими и для внешнего массообмена превышают аналогичные для внутреннего массообмена для каждой начальной концентрации ионов аммония в растворе.

Для определения лимитирующей зависимости по уравнению (19) определены параметры Бойда B_t и построены зависимости $B_t = f(t)$ (рис. 5).

Приведенные на рис. 5 экспериментальные данные могут быть описаны линейными зависимостями (табл. 2). Прямые не проходят через начало координат, что свиде-

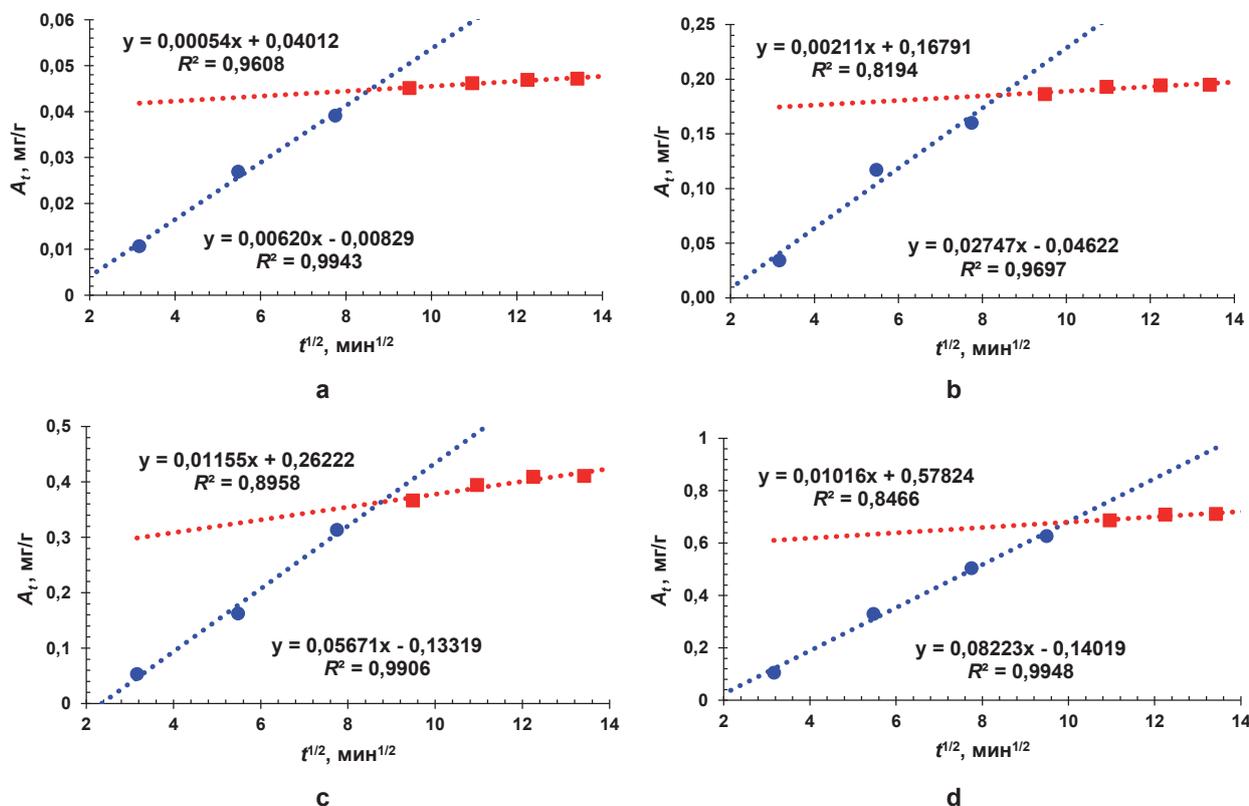


Рис. 4. Линейная корреляция уравнения Морриса – Вебера при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (б), 50 (с) и 100 (д) мг/дм³

Fig. 4. Linear correlation of the Morris-Weber equation at initial concentration of ammonium ions in solution of 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

Таблица 2. Уравнения зависимости $B_t = f(t)$

Table 2. Dependency equations $B_t = f(t)$

Начальная концентрация ионов аммония в растворе C_0 , мг/дм ³	Уравнения	Коэффициент детерминации R^2
5	$B_t = 0,0344t - 0,6563$	0,9957
20	$B_t = 0,0415t - 0,9220$	0,9907
50	$B_t = 0,0365t - 1,1105$	0,9392
100	$B_t = 0,0368t - 1,1287$	0,9339

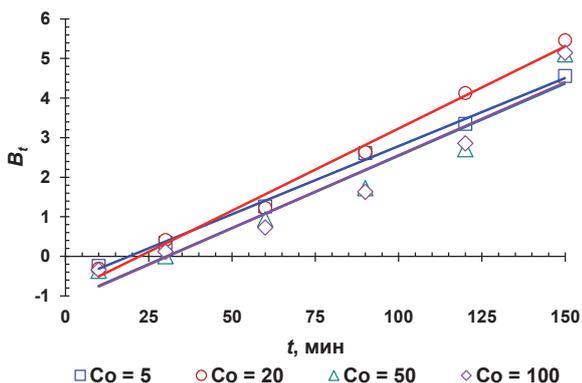


Рис. 5. Зависимость параметра Бойда от времени сорбции

Fig. 5. Boyd parameter versus sorption time

тельствует о лимитировании внешнедиффузионного массопереноса. В целом механизм переноса определяется внешней и внутренней диффузией, но лимитирующей стадией является внешний массообмен. Аналогичные выводы получены при извлечении ионов аммония из водных растворов активированным щелочью анальцимом [7], природными и модифицированными египетскими каолинитами [17].

Модель Еловича является эмпирической. В основу модели положена неоднородность поверхности и возрастание энергии активации со временем сорбции. Уравнение скорости сорбции по модели Еловича имеет вид

$$\frac{dA_t}{dt} = \alpha e^{-\beta A_t}, \quad (21)$$

где A_t – значение сорбционной емкости в момент времени t , мг/г; t – время сорбции, мин; α , β – константы модели Еловича. Величина α характеризует начальную скорость процесса сорбции, мг/(г×мин); β – константа десорбции, г/мг.

Интегрирование уравнения (21) в пределах от 0 до A_t и от 0 до t позволяет получить кинетическое уравнение

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t). \quad (22)$$

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t). \quad (23)$$

Уравнение (23) является наиболее часто применяемой формой модели Еловича, упрощенной Ченом и Клейтоном [18], оно записано в предположении, что произведение $\alpha\beta t \gg 1$. В нашем исследовании данное соотношение соблюдается. Применение упрощенного уравнения Еловича для описания кинетики органических загрязнителей на адсорбентах

рассмотрено в обзоре [6] и в работах [19, 20] для извлечения фосфатов [19] и ионов аммония [20] из воды биоуглем, полученным методом пиролиза из сельскохозяйственных отходов.

Линейная зависимость уравнения Еловича (23) строится в координатах

$$A_t = f(\ln(t)). \quad (24)$$

На рис. 6 приведена линейная корреляция уравнения Еловича при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³. Коэффициент детерминации R^2 также является высоким и составляет 0,9588–0,9885, что показывает наличие неоднородности поверхности сорбента и возрастание энергии активации со временем сорбции.

Константы уравнений Лагергрена, Хо и Маккея, Морриса – Вебера и Еловича, найденные методом линеаризации, приведены в табл. 3.

На рис. 7 нанесены экспериментальные данные и расчетные кинетические кривые зависимости величины адсорбции A_t , мг/г, от времени сорбции t , мин, для начальных концентраций ионов аммония 5, 20, 50 и 100 мг/дм³ по моделям Лагергрена, Хо и Маккея, Морриса – Вебера и Еловича. Анализ графических зависимостей показывает, что с ростом концентрации ионов аммония в начальном растворе C_0 величина адсорбции A возрастает до максимального значения при продолжительности контакта между ионами аммония и сорбентом, равной 180 мин. Все рассмотренные модели имеют коэффициент детерминации $R^2 > 0,9$. Модель Лагергрена наилучшим образом описывает экспериментальные данные по кинетике сорбции прокаленным сорбентом ионов аммония при дозе сорбента 5 г на 50 см³ раствора, что является подтверждением предположения о лимитирующей стадии внешнедиффузионного механизма. Аналогичный результат получен нами в работе [15] при дозе сорбента 1 г на 50 см³ раствора. Модель Еловича имеет немного низкие значения R^2 по отношению к другим моделям.

Скорость сорбции в системе прокаленный сорбент – ионы аммония на основе моделей кинетики. Вычислим скорость сорбции для моделей: Лагергрена – по уравнению (5), Хо и Маккея – по уравнению (9), Морриса – Вебера – по уравнению (16), Еловича – по уравнению (21). Результаты расчетов приведены на рис. 8–11 в виде графических зависимостей скорости сорбции r от времени сорбции t и скорости сорбции r от величины адсорбции A_t .

Вид графической формы кривой скорости сорбции r от величины адсорбции A_t вытекает из математической формы записи правой части уравнений (5), (9), (16), (21).

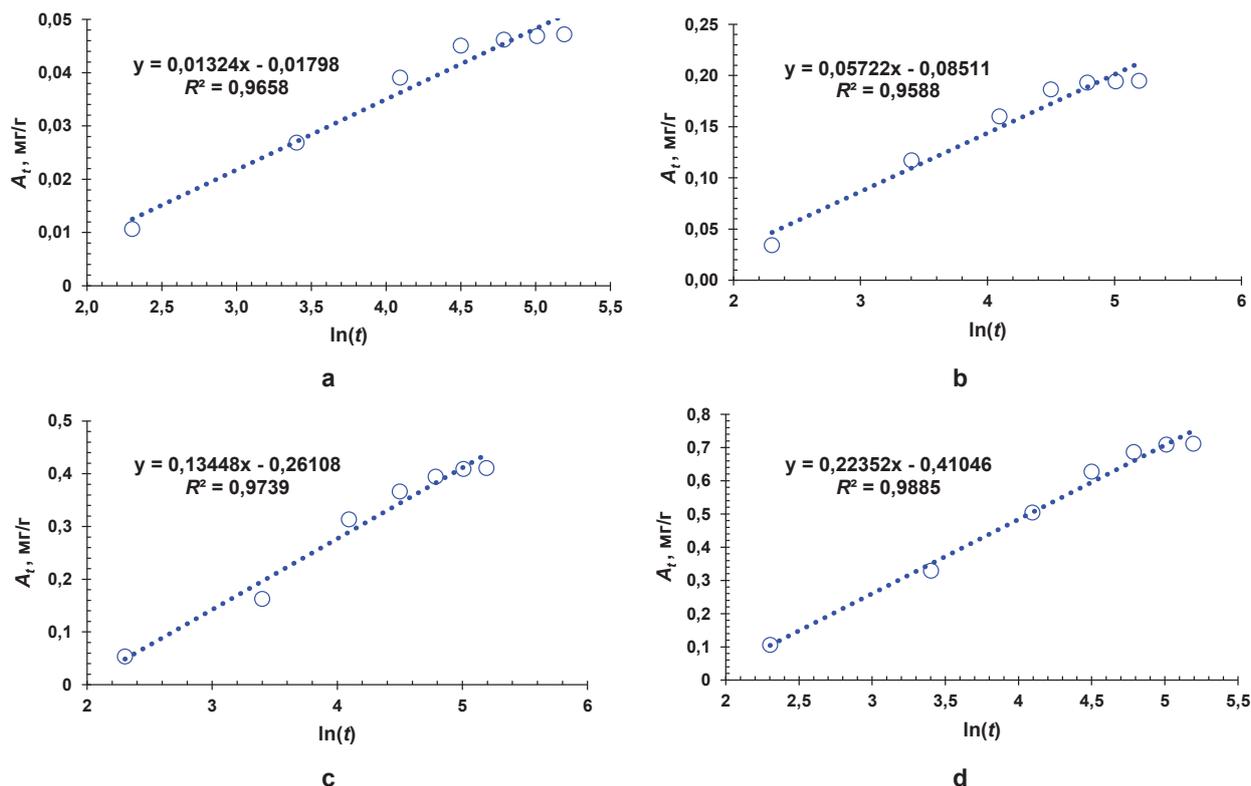


Рис. 6. Линейная корреляция уравнения Еловича при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5 (а), 20 (б), 50 (с) и 100 (д) мг/дм³

Fig. 6. Linear correlation of the Elovich equation at initial concentration of ammonium ions in solution 5 (a), 20 (b), 50 (c) and 100 (d) mg/L

Таблица 3. Константы двухпараметрических кинетических моделей адсорбции

Table 3. Constants of two-parameter kinetic adsorption models

C ₀ , мг/дм ³	A _e , мг/г	k ₁ , мин ⁻¹	R ²	A _e , мг/г	k ₂ , г/(мг×мин)	R ²
	Константы модели Лагергрена			Константы модели Хо и Маккея		
5	0,04743	0,03022	0,9949	0,05819	0,49342	0,9889
20	0,19595	0,03138	0,9802	0,25304	0,09163	0,9657
50	0,46139	0,01921	0,9922	0,65235	0,01758	0,9272
100	0,73508	0,02079	0,9801	1,04164	0,01363	0,9682
C ₀ , мг/дм ³	k _{p1} /k _{p2} , мг/(г×мин ^{-1/2})	C ₁ /C ₂ , мг/г	R ₁ ² /R ₂ ²	α, мг/(г×мин)	β, г/мг	R ²
	Константы модели Морриса – Вебера			Константы модели Еловича		
5	0,00620/0,00054	-0,00829/0,04012	0,9943/0,9608	0,00340	75,5287	0,9658
20	0,02747/0,00211	-0,04622/0,16791	0,9697/0,8194	0,01293	17,4760	0,9588
50	0,05671/0,01155	-0,13319/0,26222	0,9906/0,8958	0,01930	7,4361	0,9739
100	0,08223/0,01016	-0,14019/0,57824	0,9948/0,8466	0,03563	4,4738	0,9885

Примечание. C₀ – начальная концентрация ионов аммония в растворе; A_e – величина адсорбции при равновесии; k₁, k₂ – константы скорости адсорбции моделей Лагергрена и Хо и Маккея; k_{p1}, k_{p2} – константы скорости диффузии для первого (1) и второго (2) участков; C₁, C₂ – параметры модели Морриса – Вебера для первого (1) и второго (2) участков; α, β – параметры модели Еловича; R² – коэффициент детерминации; доза сорбента 5 г на 50 см³ модельного раствора; pH = 7, температура 25±2 °С, частота вращения перемешивающего устройства 200 об/мин.

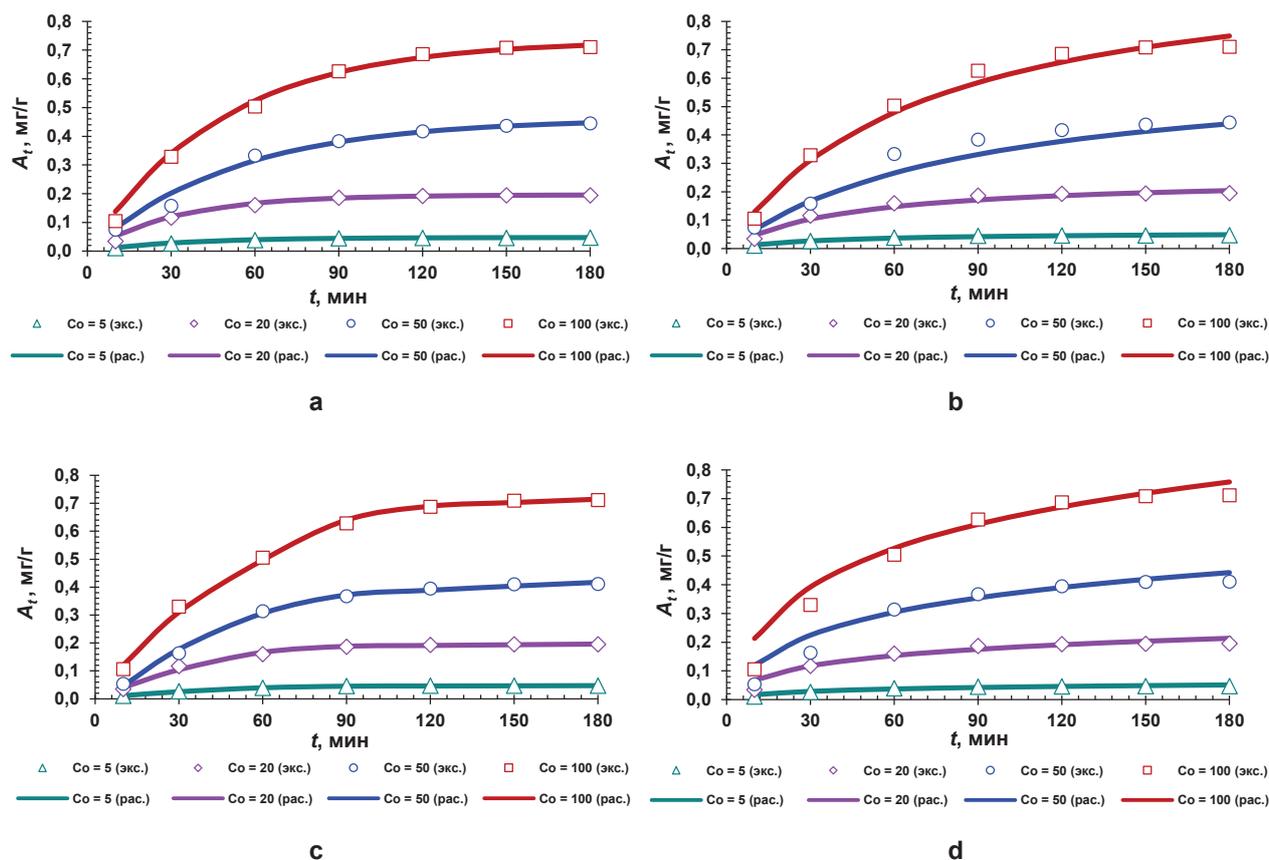


Рис. 7. Зависимость величины адсорбции от времени сорбции для различных значений начальной концентрации ионов аммония в растворе при дозе сорбента 5 г на 50 см³ раствора (pH = 7, температура 25±2 °С, частота вращения перемешивающего устройства 200 об/мин): а – модель Лагергрена; б – модель Хо и Маккея; с – модель Морриса – Вебера; d – модель Еловича

Fig. 7. Relationship between the adsorption value and the sorption time for different values of the initial concentration of ammonium ions in the solution at a sorbent dose of 5 g per 50 mL of solution (pH = 7, temperature 25±2 °C, stirring speed 200 rpm): a – Lagergren model; b – Ho and McKay model; c – Morris-Weber model; d – Elovich model

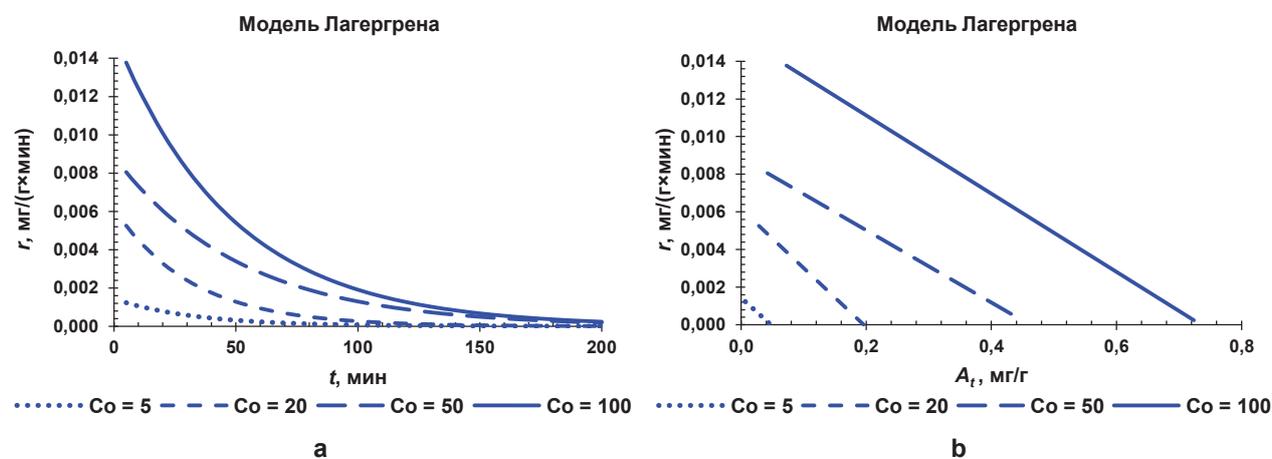


Рис. 8. Скорость сорбции по модели кинетики псевдопервого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 8. Sorption rate according to the pseudo first order kinetics model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

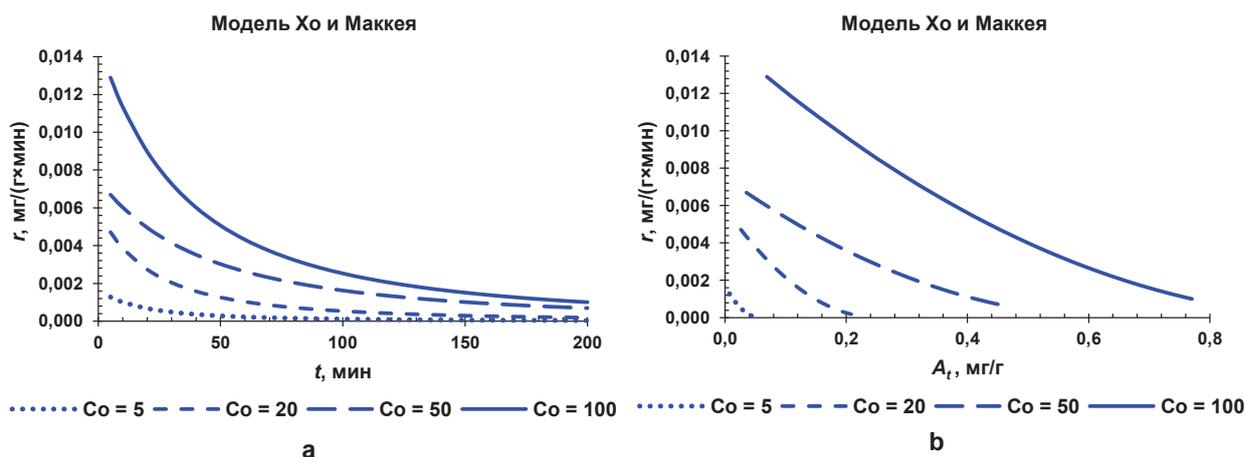


Рис. 9. Скорость сорбции по модели кинетики псевдovторого порядка при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 9. Sorption rate according to the pseudo second order kinetics model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

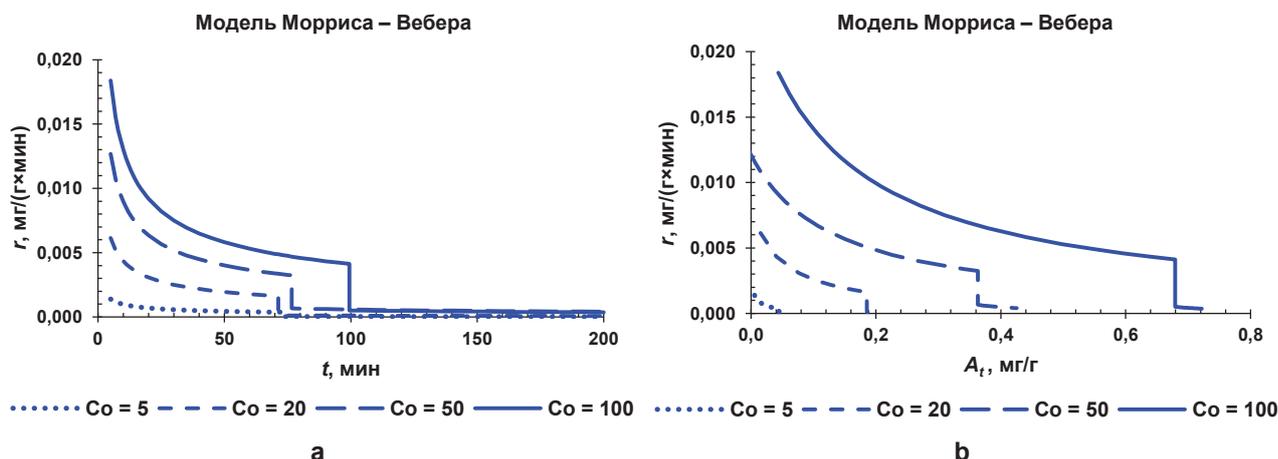


Рис. 10. Скорость сорбции по модели кинетики Морриса – Вебера при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 10. Sorption rate according to the Morris-Weber kinetics model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

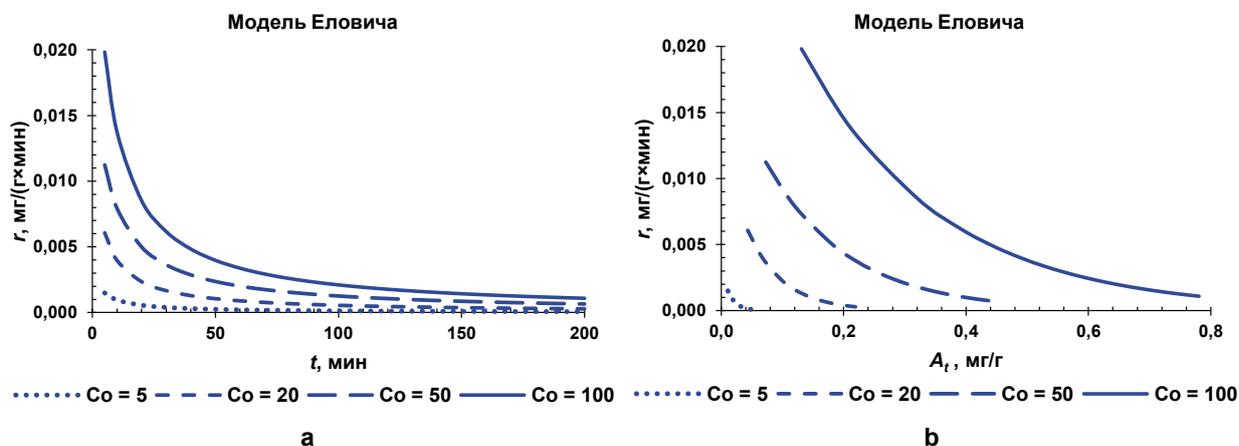


Рис. 11. Скорость сорбции по модели Еловича при начальной концентрации ионов аммония в растворе 5, 20, 50 и 100 мг/дм³

Fig. 11. Sorption rate according to the Elovich model at initial concentration of ammonium ions in solution of 5, 20, 50 and 100 mg/L

На рис. 8, *b* кривые скорости по модели Лагергрена являются прямыми линиями, на рис. 9, *b* по модели Хо и Маккея – представляют собой квадратичные зависимости, на рис. 10, *b* по модели Морриса – Вебера – функцию от квадратного корня, а на рис. 11, *b* по модели Еловича – экспоненциальную зависимость. Для построения ступенчатых кривых по модели Морриса – Вебера (см. рис. 10) вычислено время сорбции, при котором величина адсорбции принадлежит и первому, и второму линейному уравнению (см. рис. 4), путем совместного решения двух линейных уравнений. Найденное время сорбции использовано при построении кривых на рис. 7, *c*.

На графические зависимости скорости сорбции от времени сорбции также влияет математическая форма записи правой части уравнений кинетики, но не является определяющей. По модели Лагергрена кривая скорости хорошо описывается экспоненциальной и полиномиальной зависимостями, по модели Хо и Маккея – полиномиальной зависимостью, а по моделям Морриса – Вебера и Еловича – степенной зависимостью. Модели Лагергрена и Хо и Маккея прогнозируют более низкие значения скорости сорбции по сравнению с моделями Морриса – Вебера и Еловича. Скорость сорбции как от времени сорбции, так и от величины адсорбции сни-

жается более резко по моделям Морриса – Вебера и Еловича, что можно объяснить учетом обеих стадий внешнего и внутреннего массообмена. Ионы аммония сорбируются на центры сорбции как с внешней стороны частицы сорбента, так и в ее поровом пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа обработки экспериментальных данных статической сорбции по уравнениям кинетики Лагергрена, Хо и Маккея, Морриса – Вебера и Еловича установлено, что лимитирующим механизмом сорбции ионов аммония прокаленным сорбентом является внешнедиффузионный. Коэффициент детерминации R^2 по уравнению Лагергрена (псевдопервого порядка) составил 0,9801–0,9949.

Графические кривые скорости сорбции от времени сорбции описываются следующими зависимостями: по модели Лагергрена – экспоненциальной и полиномиальной, по модели Хо и Маккея – полиномиальной, а по моделям Морриса – Вебера и Еловича – степенной. Все зависимости характеризуют наибольшую скорость сорбции на начальном этапе сорбции, что не противоречит исследованиям ученых по сорбции загрязняющих веществ из водных растворов различными сорбентами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Voopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // *Environmental Science and Pollution Research*. 2013. Vol. 20, no. 1. P. 533–542. DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3.
2. Ghising R.B., Jha V.K. Characteristics of the ammonium ion adsorption from wastewater by the activated carbon obtained from waste tire // *Journal of Nepal Chemical Society*. 2022. Vol. 43, no. 1. P. 17–27. DOI: 10.3126/jncs.v43i1.46998.
3. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 21, no. 9. P. 1062–1068. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60566-2.
4. Кондрашова А.В., Кузьмина Р.И. Очистка сточных вод от ионов аммония адсорбционным методом // *Наука и бизнес: пути развития*. 2022. N 5. С. 135–138. EDN: PYHLGR.
5. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution // *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar (Bandung, 12 October 2019)*. Bandung, 2019. DOI: 10.4108/eai.12-10-2019.2296462.
6. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 390. P. 122156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
7. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent // *ChemEngineering*. 2023. Vol. 7, no. 1. P. 5. DOI: 10.3390/chemengineering7010005.
8. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // *Process Safety and Environmental Protection*. 1998. Vol. 76, no. 4. P. 332–340. DOI: 10.1205/095758298529696.
9. Musah M., Azeh Y., Mathew J.T., Umar M.T., Abdulhamid Z., Muhammad A.I. Adsorption kinetics and isotherm models: a review // *Caliphate Journal of Science & Technology*. 2022. Vol. 4, no. 1. P. 20–26. DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3.
10. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013. Vol. 10. P. 1309–1318. DOI: 10.1007/s13762-012-0168-x.
11. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water // *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 11. P. 2741. DOI: 10.3390/ma14112741.
12. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. Vol. 139, no. 1-3. P. 173–178. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.039.
13. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes // *Water Science & Technology*. 2013. Vol. 67, no. 6. P. 1324–1331. DOI: 10.2166/wst.2013.690.
14. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal // *Rasāyan Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13, no. 3. P. 1619–1626. DOI: 10.31788/RJC.2020.1335454.

15. Короткова Т.Г., Заколюкина А.М., Бушумов С.А. Исследование адсорбционного равновесия в системе ионы аммония–прокаленный сорбент из золошлаковых отходов теплоэнергетики // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 2. С. 291–303. DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303. EDN: CHSYDA.

16. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Study of the efficiency of water treatment from ammonium ions by a calcined sorbent from ash-and-slag waste // Theoretical and Applied Ecology. 2023. Vol. 4. P. 99–109. DOI: 10.25750/1995-4301-2023-4-099-109. EDN: VCQLNQ.

17. El-Shafey O.I., Fathy N.A., El-Nabarawy T.A. Sorption of ammonium ions onto natural and modified egyptian kaolinities: kinetic and equilibrium studies // Advances in Physical Chemistry. 2014. P. 935854. DOI: 10.1155/2014/935854.

1. Boopathy R., Karthikeyan S., Mandal A.B., Sekaran G. Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013;20(1):533-542. DOI: 10.1007/s11356-012-0911-3.

2. Ghising R.B., Jha V.K. Characteristics of the ammonium ion adsorption from wastewater by the activated carbon obtained from waste tire. *Journal of Nepal Chemical Society*. 2022;43(1):17-27. DOI: 10.3126/jncs.v43i1.46998.

3. Otal E., Vilches L.F., Luna Y., Poblete R., García-Maya J.M., Fernández-Pereira C. Ammonium ion adsorption and settleability improvement achieved in a synthetic zeolite-amended activated sludge. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2013;21(9):1062-1068. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60566-2.

4. Kondrashova A.V., Kuzmina R.I. Wastewater treatment from ammonium ions by adsorption method. *Nauka i biznes: puti razvitiya = Science and Business: Ways of Development*. 2022;5:135-138. (In Russian). EDN: PYHLGR.

5. Yuliani G., Liswanti W., Murida R., Mutiara S., Setiabudi A. Adsorption-desorption properties of ammonium ion on zeolite bottom ash in aqueous solution. *Proceedings of the 7th Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar*. 12 October 2019, Bandung. Bandung; 2019. DOI: 10.4108/eai.12-10-2019.2296462.

6. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving method. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;390:122156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

7. Runtti H., Sundhararasu E., Pesonen J., Tuomikoski S., Hu T., Lassi U., et al. Removal of ammonium ions from aqueous solutions using alkali-activated analcime as sorbent. *ChemEngineering*. 2023;7(1):5. DOI: 10.3390/chemengineering7010005.

8. Ho Y.S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998;76(4):332-340. DOI: 10.1205/095758298529696.

9. Musah M., Azeh Y., Mathew J.T., Umar M.T., Abdulhamid Z., Muhammad A.I. Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *Caliphate Journal of Science & Technology*. 2022;4(1):20-26. DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3.

10. Zhang L.Y., Zhang H.Y., Guo W., Tian Y.L. Sorption

18. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils // Soil Science Society of America Journal. 1980. Vol. 44, no. 2. P. 265–268. DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x.

19. Yao Y., Gao B., Inyang M., Zimmerman A.R., Cao X., Pullammanappallil P., et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 190, no. 1-3. P. 501–507. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.083.

20. Gao F., Xue Y., Deng P., Cheng X., Yang K. Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures // Chemical Speciation and Bioavailability. 2015. Vol. 27, no. 2, P. 92–97. DOI: 10.1080/09542299.2015.1087162.

REFERENCES

characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2013;10:1309-1318. DOI: 10.1007/s13762-012-0168-x.

11. Lv P., Meng R., Mao Z., Deng M. Hydrothermal synthesis of sodalite-type N-A-S-H from fly ash to remove ammonium and phosphorus from water. *Materials*. 2021;14(11):2741. DOI: 10.3390/ma14112741.

12. Uğurlu M., Karaoğlu M.H. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;139(1-3):173-178. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.039.

13. Ji X.D., Zhang M.L., Ke Y.Y., Song Y.C. Simultaneous immobilization of ammonium and phosphate from aqueous solution using zeolites synthesized from fly ashes. *Water Science & Technology*. 2013;67(6):1324-1331. DOI: 10.2166/wst.2013.690.

14. Bushumov S.A., Korotkova T.G. Determination of physical and chemical properties of the modified sorbent from ash-and-slag waste accumulated on ash dumps by hydraulic ash removal. *Rasāyan Journal of Chemistry*. 2020;13(3):1619-1626. DOI: 10.31788/RJC.2020.1335454.

15. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Investigation of adsorption equilibrium in the system of ammonium ions and a calcined sorbent from ash and slag waste of thermal power plants. *Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(2):291-303. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-2-291-303. EDN: CHSYDA.

16. Korotkova T.G., Zakolyukina A.M., Bushumov S.A. Study of the efficiency of water treatment from ammonium ions by a calcined sorbent from ash-and-slag waste. *Theoretical and Applied Ecology*. 2023;4:99-109. DOI: 10.25750/1995-4301-2023-4-099-109. EDN: VCQLNQ.

17. El-Shafey O.I., Fathy N.A., El-Nabarawy T.A. Sorption of ammonium ions onto natural and modified egyptian kaolinities: kinetic and equilibrium studies. *Advances in Physical Chemistry*. 2014:935854. DOI: 10.1155/2014/935854.

18. Chien S.H., Clayton W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and

sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*. 1980;44(2):265-268. DOI: 10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x.

19. Yao Y., Gao B., Inyang M., Zimmerman A.R., Cao X., Pullammanappallil P., et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous*

Materials. 2011;190(1-3):501-507. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.083.

20. Gao F., Xue Y., Deng P., Cheng X., Yang K. Removal of aqueous ammonium by biochars derived from agricultural residuals at different pyrolysis temperatures. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2015;27(2):92-97. DOI: 10.1080/09542299.2015.1087162.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Короткова Татьяна Германовна,

Д.т.н., доцент, профессор,
Кубанский государственный
технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
✉ korotkova1964@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Заколюкина Алина Маратовна,

младший научный сотрудник,
Кубанский государственный
технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Бушумов Святослав Андреевич,

младший научный сотрудник,
Кубанский государственный
технологический университет,
350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2,
Российская Федерация,
bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Вклад авторов

Т.Г. Короткова – постановка задачи, разработка концепции исследования, обсуждение результатов.

А.М. Заколюкина – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.

С.А. Бушумов – разработка методологии исследований, проведение экспериментов, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.10.2023.
Одобрена после рецензирования 24.01.2024.
Принята к публикации 29.02.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatyana G. Korotkova,

Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Professor,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
✉ korotkova1964@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9278-871X>

Alina M. Zakolyukina,

Junior Researcher,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
Zakolyukina_AM@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9879-531X>

Svyatoslav A. Bushumov,

Junior Researcher,
Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya St., Krasnodar, 350072,
Russian Federation,
bushumov@list.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7227-0614>

Contribution of the authors

Tatyana G. Korotkova – problem formulation, research concept development, discussion the results.

Alina M. Zakolyukina – conducting experiments, processing the data obtained, discussing the results, writing the manuscript.

Svyatoslav A. Bushumov – research methodology development, conducting experiments, discussion of the results, writing the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 30.10.2023.
Approved after reviewing 24.01.2024.
Accepted for publication 29.02.2024.

Original article
EDN: BWKCTN
DOI: 10.21285/achb.895



Influence of structure-forming agent on rheological properties of polymer mixture based on low and high density polyethylene

Fatima A. Mustafayeva✉, Najaf T. Kakhramanov,
Nushaba B. Arzumanova, Gunay H. Nuraliyeva

Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan,
Sumgayit, Azerbaijan Republic

Abstract. The paper considers the effect of a structure-forming agent (titanium dioxide) on the rheological characteristics of a polymer mixture based on low and high density polyethylene, taken in a 50/50 ratio. The titanium dioxide concentration was 1 wt%. The rheological behavior of melts of polymer composites was studied using a CEAST MF50 capillary rheometer (Instron, Italy) at temperatures of 190, 210, 230, 250 °C and loads of 3.8, 5.0, 10.0, 12.5, and 21.6 kg. The effect of temperature and shear stress on the regularity of changes in effective viscosity and shear rate has been established. According to the Arrhenius – Frenkel – Eyring model, the activation energy of the viscous flow of composites is determined. The “apparent” activation energy of the viscous flow varies within 16.04–33.10 kJ/mol for the initial polyethylene mixture and in the range of 6.96–33.10 kJ/mol for composites modified with a structurant based on a mixture of low and high density polyethylene. A universal temperature-invariant characteristic of the viscosity properties of polymeric materials has been constructed, which makes it possible, by extrapolating this dependence to the region of high shear rates, to predict the technological mode of their processing by injection molding and extrusion.

Keywords: rheology, polymer blend, structure-forming agent, titanium dioxide, shear stress, shear rate, temperature invariant characteristic

Acknowledgements. The equipment of the Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan was used in the work.

Funding. The work was carried out in accordance with the research plan of the Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan.

For citation: Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Nuraliyeva G.H. Influence of structure-forming agent on rheological properties of polymer mixture based on low and high density polyethylene. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):19-26. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.895. EDN: BWKCTN.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья
УДК 532.135

Влияние структурообразователя на реологические свойства полимерной смеси на основе полиэтиленов низкой и высокой плотности

Ф.А. Мустафаева✉, Н.Т. Кахраманов, Н.Б. Арзуманова, Г.Х. Нуралиева

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, г. Сумгаит, Азербайджанская Республика

Аннотация. В работе рассмотрено влияние структурообразователя диоксида титана на реологические характеристики полимерной смеси на основе полиэтиленов низкой и высокой плотности, взятых в соотношении 50/50.

© Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B., Nuraliyeva G.H., 2024

Концентрация диоксида титана составляла 1% масс. Реологическое поведение расплавов полимерных композитов исследовано с использованием капиллярного реометра марки CEAST MF50 (Instron, Италия) при температурах 190, 210, 230, 250 °C и нагрузках 3,8, 5,0, 10,0, 12,5 и 21,6 кг. Установлено влияние температуры и напряжения сдвига на закономерность изменения эффективной вязкости и скорости сдвига. Согласно модели Аррениуса – Френкеля – Эйринга определена энергия активации вязкого течения композитов. «Кажущаяся» энергия активации вязкого течения варьируется в пределах 16,04–33,10 кДж/моль для исходной смеси полиэтиленов и в диапазоне 6,96–33,10 кДж/моль для композитов, модифицированных структурообразователем на основе смеси полиэтиленов низкой и высокой плотности. Построена универсальная температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств полимерных материалов, позволяющая путем экстраполяции этой зависимости в область высоких скоростей сдвига прогнозировать технологический режим их переработки методами литья под давлением и экструзии.

Ключевые слова: реология, полимерная смесь, структурообразователь, диоксид титана, напряжение сдвига, скорость сдвига, температурно-инвариантная характеристика

Благодарности. В работе использовано оборудование Института полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики.

Финансирование. Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики.

Для цитирования: Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Нуралиева Г.Х. Влияние структурообразователя на реологические свойства полимерной смеси на основе полиэтиленов низкой и высокой плотности // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 19–26. DOI: 10.21285/achb.895. EDN: BWKCTN.

INTRODUCTION

Polymer blends are widely used in various industries due to their strength, elasticity, low cost, lightness, transparency, and ease of processing [1]. Thus, these materials can be classified as promising materials. The morphology and final properties of polymer mixtures depend on the polymer structure, compatibility, rheological features, and the ability to be processed by injection molding and extrusion [2].

Since polyethylene is the most widespread commercial polymer in the world with an annual production volume of about 80 million tons [3], the study of the properties of composite materials based on a mixture of polyethylenes is of great interest [4, 5]. The main attractive characteristics of polyethylene are its low price, dielectric properties in a wide frequency range, good chemical resistance, manufacturability, impact strength, and flexibility [6]. There are several types of polyethylene: ultra high molecular weight polyethylene, high density polyethylene, low density polyethylene, linear low density polyethylene [7]. Blending different types of polyethylenes can provide the desired set of properties with improved processability. The use of polyethylene mixtures makes it possible to obtain a whole range of polymeric materials and products based on them with various combinations of density and crystallinity degree [8]. Since in the field of polymer processing it is necessary to properly control the flow and stability of polymer melts, it was interesting to study the influence of a structure-forming agent on the rheological properties of a melt of a polymer mixture based on low and high density polyethylene.

Titanium dioxide is widely used as a structure-forming agent and filler in polymer composites [9–11]. This is due to its useful properties, for example, low cost, bactericidal action, large specific surface area per particle size, non-toxicity for humans and animals [12, 13]. It is obvious that the solid dispersed substance loading into the composition of the polymer matrix significantly affects the rheology of the composite. The rheology of composites plays an important role in evaluating their processability by injection molding

and extrusion. In this regard, the task of this study was to find out how the mixing an LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ polymer composition with titanium dioxide can affect the pattern of change in their rheological characteristics.

MATERIALS AND METHODS

The object of study was a mixture of low density polyethylene (LDPE) and high density polyethylene (HDPE).

LDPE is characterized by the following properties: ultimate tensile stress 15 MPa, elongation at break 764%, melt flow rate at 5 kg load and 190 °C temperature 8.9 g/10 min.

HDPE is characterized by the following properties: ultimate tensile stress 30 MPa, elongation at break 50%, melt flow rate at 5 kg load and 190 °C temperature 17 g/10 min.

Titanium dioxide (analytical grade) TiO₂- grade P-02 (the mass fraction of the rutile form is not less than 95%) was used as a structure-forming agent. Inorganic finely dispersed crystalline substance with a melting point of 1843 °C. The titanium dioxide concentration was 1 wt%.

To obtain nanosized particles, an A-11 basic analytical mill (IKA, Germany) was used. TiO₂ particle size was determined on a Mastersizer 3000 laser analyzer (Malvern Instruments, England). The measurement range of the instrument is 0.01–3500 μm. The particle size varied in the range of 95–118 nm.

Polymer compositions with LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ were obtained in the process of mixing on laboratory rollers at a temperature of 160–170 °C within 8–10 minutes. Further, at a pressing temperature of 180 °C, the plates were molded from which the corresponding samples were cut out for testing.

The choice of the 50/50 ratio of the LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ polymer mixture was due to the fact that when equal amount of mixture components are used the phase inversion and the best technological compatibility and miscibility are achieved [8].

The rheological properties of the polymer composition melt were measured on a CEAST MF50 capillary rheometer (Instron, Italy), which determines the following properties: effective viscosity, shear rate, and shear stress. The rheometer is equipped with a nozzle having a ratio of the length (23.400 mm) of the capillary to the diameter (1.048 mm) equal to - 24. The measurements were carried out at four temperatures (190, 210, 230, and 250 °C) and five loads (3.8, 5.0, 10.0, 12.5, and 21.6 kg).

The activation energy of the samples under consideration was determined from the tangent of the slope of the curves according to the following formula [14]:

$$E = 2.3R(dlg(d \times (1000 / T))),$$

where $R = 8.31 \text{ J/mol} \times \text{K}$ is the universal gas constant, $dlg(d \times (1000/T))$ is the tangent of the slope of the $lg\dot{\gamma}$ versus $1000/T$ curve.

RESULTS AND DISCUSSION

For comparison, the flow curves of the initial LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ mixture and the LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ composite with 1 wt% TiO₂ were presented simultaneously. Fig. 1 shows the flow curves of these polymer composites. As can be seen from Fig. 1, *b*, up to the shear stress $lg\tau = 3.88$, in the sample containing the structure-forming agent (TiO₂), the region of the lowest Newtonian viscosity was recorded. At higher shear stresses, a non-Newtonian region of melt flow takes place.

A comparative analysis of the curves shows that the composite with LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ has a higher shear rate at 5 different shear stress values (5824 Pa ($lg\tau = 3.77$); 7664 Pa ($lg\tau = 3.88$); 15328 Pa ($lg\tau = 4.19$); 19161 Pa ($lg\tau = 4.28$); 33110 Pa ($lg\tau = 4.52$)). This is due to the fact that, with the inclusion of a structure-forming agent into LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ mixture, an increase in melt fluidity is observed, which contributes

to the movement of macrosegments associates relative to each other [15].

The rheological properties of polymers can be characterized only by establishing the dependence of the effective viscosity of the melt on the shear rate. Knowledge of viscosity versus shear rate curves at various temperatures is essential for process design, optimization, and troubleshooting. Fig. 2 shows in logarithmic coordinates plots of the effective viscosity of melts of polymer compositions based on LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ on shear rate, at various temperatures and loads. Comparative analysis of the curves in Fig. 2 allows us to establish their similarity and difference. The similarities lie in the fact that the flow curves of the considered composites indicate the non-Newtonian nature of the melt flow, while their viscosity decreases with increasing shear rate. Such fluids are commonly referred to as "pseudoplastic" in nature, which is a specific example of a non-Newtonian fluid. Long macromolecules under the influence of the applied shear stress are straightened and oriented in the flow. However, their orientation is disturbed by the thermal motion of other macromolecules, so the degree of orientation depends on the intensity of the thermal motion and the magnitude of the applied shear stress or rate gradient. As the shear rate increases, the particles gradually orient themselves relative to the flow. Since the dissipation of energy because of particles friction depends on the degree of their orientation in the direction of the fluid flow, they tend to orient themselves in such a way as to provide the least resistance to the fluid flow. Therefore, the effective viscosity decreases as the melt flow rate increases [16].

The difference lies in the fact that for LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ composites, the transition from the region of the highest Newtonian viscosity to the non-Newtonian one occurs at a load of more than 5.0 kg. At that time,

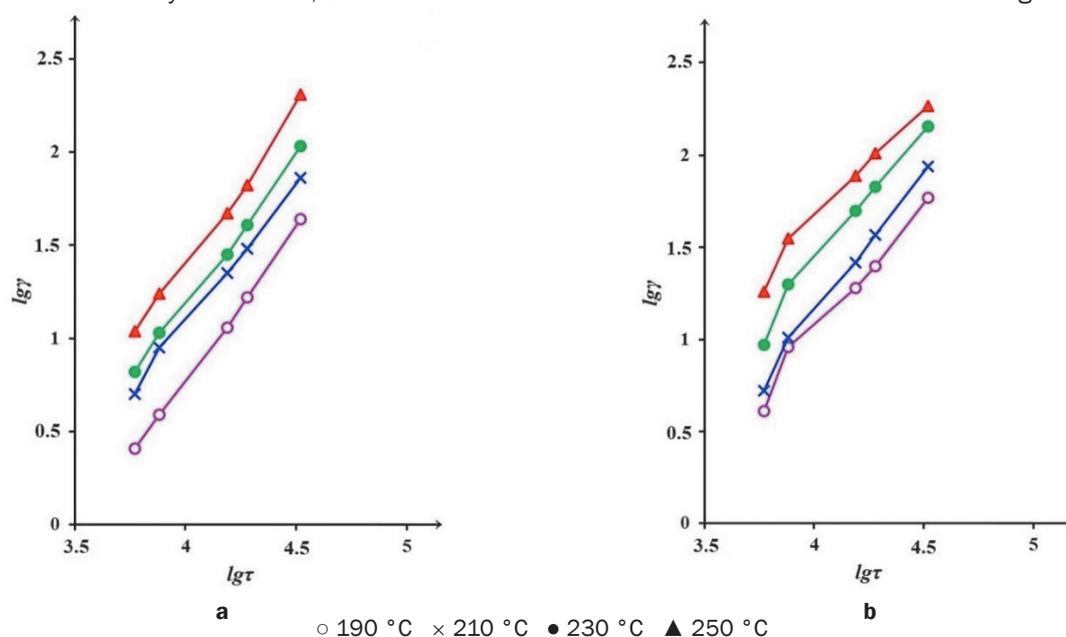


Fig. 1. Dependence of shear rate on shear stress for LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ (a) and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ (b) polymer composites at various temperatures

Рис. 1. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для полимерных композитов из LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ (a), а также LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ и 1% масс. TiO₂ (b) при различных температурах

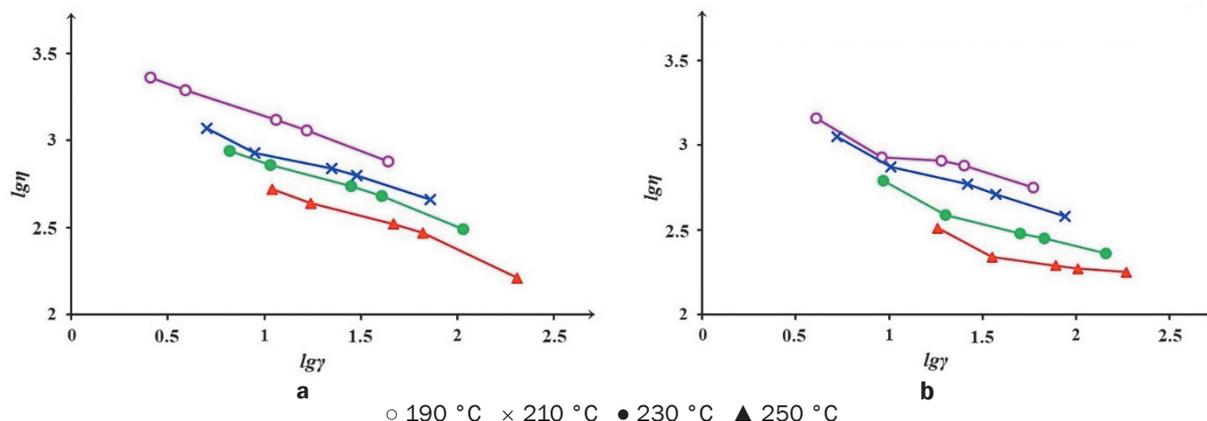


Fig. 2. Dependence of effective melt viscosity on shear rate for LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ (a) and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ (b) polymer composites at various temperatures

Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости расплава от скорости сдвига для полимерных композитов из LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ (a), а также LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ и 1% масс. TiO₂ (b) при различных температурах

this region was not visible in the initial polymer mixture. Also, as temperature and shear stress increase, the slope of the flow curves decreases.

In addition to shear rate, viscosity also depends on temperature. There are several models to describe this dependence. One of them is the Arrhenius equation, which makes it possible to accurately describe the dependence of viscosity on temperature [14, 17]. Fig. 3 shows the results of a study of the effect of reverse temperature on the effective viscosity of composites based on LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂. For most polymers, the viscous flow activation energy is the minimum energy required for a macrochain segment to overcome the energy barrier and move from an *in situ* position to a nearby “hole” during flow. It is a sign of the sensitivity of the apparent activation energy of a viscous flow to temperature.

Processing the results of experimental studies in the coordinates $\ln\eta-1000/T$ (Fig. 3) makes it possible to determine the point or apparent activation energy of a viscous flow. The activation energy of a viscous flow determines the energy required to move a macrochain segment from one position to another in the process of thermal energy fluctuations in the melt.

A comparative analysis of the curves in Fig. 3 shows that the dependence of the logarithm of effective viscosity on temperature is predominantly non-linear. The figure shows that the activation energy of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ is higher than that of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂. This indicates that the melt viscosity of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ is more temperature sensitive compared to LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂. In these samples, the “apparent” viscous flow activation energy varies within 16.04–33.10 kJ/mol for LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎

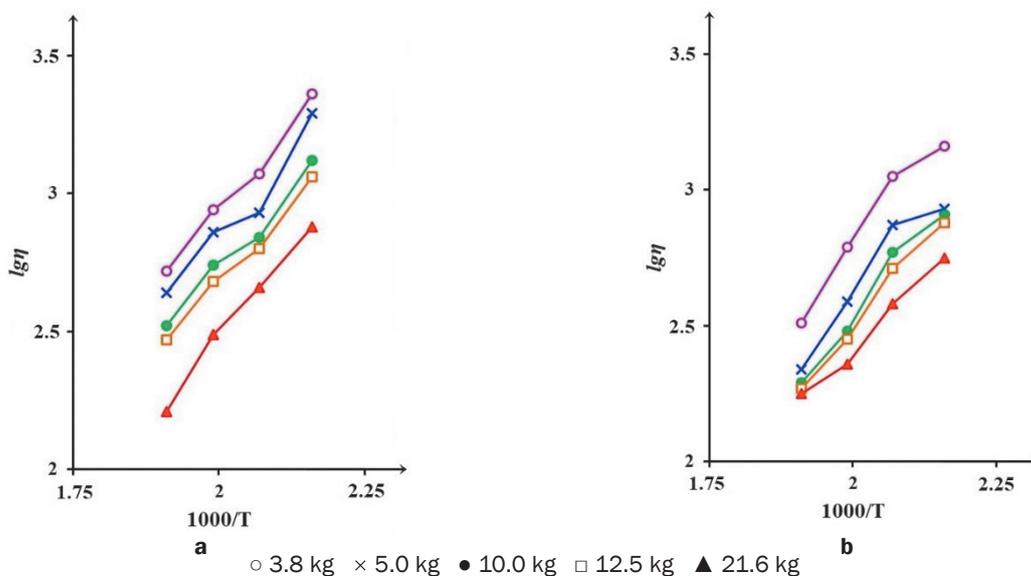


Fig. 3. Dependence of melt viscosity on reciprocal temperature in Arrhenius coordinates for LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ (a) and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ (b) polymer composites at various loads

Рис. 3. Зависимость вязкости расплава от обратной температуры в аррениусовских координатах для полимерных композитов из LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎, а также LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ и 1% масс. TiO₂ (b) при различных нагрузках

and in the range 6.96–33.10 kJ/mol for LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂.

The results obtained are in good agreement with the Arrhenius equation, according to which the activation energy of a viscous flow tends to somewhat decrease in the presence of a structure-forming agent. The results of the study also affect the processability of polymeric materials. The relatively low temperature dependence of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ melts can, to a certain extent, simplify the choice of the temperature regime for processing composites. Fig. 3 shows that the viscosity of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ decreases with increasing temperature. However, the melt viscosity of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ changes with temperature much more distinctly than that of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂. Therefore, it can be assumed that the rheological behavior of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ is more sensitive to temperature than LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂. The decrease in viscosity with increasing temperature is because of the fact that with increasing temperature, the free volume of the melt increases, which leads to a decrease in the forces of interchain interaction. In other words, an improvement in the freedom of movement of macrochains in the melt as the temperature of the melt increases, the kinetic energy of macromolecules necessary for their movement increases in a viscous system [18].

The great importance of the temperature dependence of the effective viscosity of polymers is due to the fact that temperature change is one of the main means of regulating the technological process of their processing. It is of interest to find the relationship between the effective viscosity and other rheological properties independent of temperature. The presence of such a temperature-invariant characteristic would facilitate the construction of flow curves in very wide ranges of rate and shear stresses from a relatively small number of experimental points. Among the formulas proposed for this purpose, the Vinogradov method tested on a large experimental material can be noted [19]. Using the temperature-invariant characteristics of the viscosity of non-Newtonian fluids, it is possible to determine the viscosity values at any rate gradient and at any temperature in those intervals of their change that took place during the experiment. Fig. 4 shows the temperature-invariant dependence of the reduced viscosity (η_e/η_o) on the reduced shear rate ($\dot{\gamma}\eta_o$), where η_o is the highest Newtonian viscosity, and η_e is the effective viscosity of the melt.

The horizontal section on this curve corresponds to the condition when $\eta_e = \eta_o$, which is typical for the Newtonian region at very low shear rates. It has been established that, regardless of temperature and shear stress, the dependence of the reduced viscosity on the reduced shear rate changes according to the same pattern. The existence of a universal characteristic of the viscosity properties

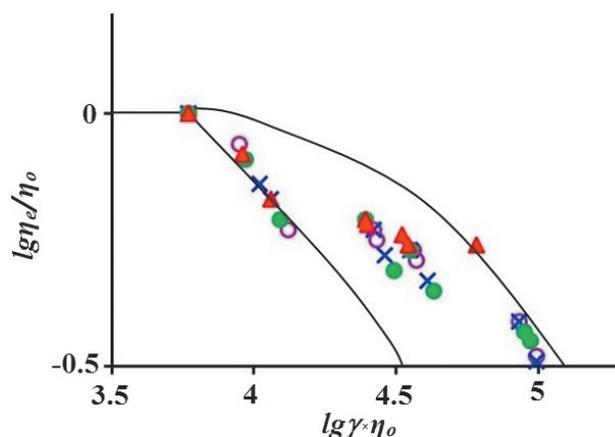


Fig. 4. Universal temperature-invariant characteristic of the viscosity properties of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂.

Рис. 4. Универсальная температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств композитов из LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎, а также LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ и 1% масс. TiO₂

of polymeric materials is explained by the cooperative nature of the deformation of macrochain agglomerates in the melt flow [15, 20].

The use of temperature-invariant characteristic greatly simplifies calculations for measuring the melt viscosity in a wide range of temperatures, velocities, and shear stresses, and thus makes it possible to characterize the state of polymers in the steady flow regime. Extrapolation of these curves to the region of high shear rates makes it possible to give you rough estimate the effective viscosity of the melt, which is close to the conditions of polymer processing.

CONCLUSIONS

The effect of a structure-forming agent (1 wt% TiO₂), temperature, and shear stress on the regularity of changes in the effective viscosity and shear rate of an LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ polymer blend has been studied. It has been established that when a structure-forming agent former is loaded into the polymer mixture, the effective viscosity decreases to some extent. This circumstance can facilitate the processing polymeric materials and increase the productivity of the unit. The “apparent” activation energy of the viscous flow is determined. The activation energy of the viscous flow was found to decrease with the inclusion of a structure-forming agent. To obtain more complete information about the polymer state in relation to their processing by injection molding and extrusion, a universal temperature-invariant characteristic of the viscosity of LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ and LDPE₍₅₀₎/HDPE₍₅₀₎ + 1 wt% TiO₂ has been constructed.

REFERENCES

1. Mishra J., Tiwari S.K., Abolhasani M.M., Azimi S., Nayak G.C. 2 – Fundamental of polymer blends and its thermodynamics. In: Raghvendra K.M., Sabu T., Nandakumar K. (eds). *Micro and nano fibrillar composites (MFCs and NFCs) from polymer blends*. Woodhead Publishing; 2017, p. 27-55. DOI: 10.1016/B978-0-08-101991-7.00002-9.
2. Sarathchandran C. Chapter 3 – Interfacial

characterization of immiscible polymer blends using rheology. In: Sabu T., Sarathchandran C., Chandran N. (eds). *Micro and nano technologies, rheology of polymer blends and nanocomposites*. Elsevier; 2020, p. 31-48. DOI: 10.1016/B978-0-12-816957-5.00003-3.

3. Ruys A. 6 – Alumina bearings in orthopedics: origin and evolution. In: Ruys A. (ed.). *Alumina ceramics. Biomedical*

and clinical applications. Woodhead Publishing; 2019, p. 139-178. DOI: 10.1016/B978-0-08-102442-3.00006-3.

4. Nabeela A. M. Studing the mechanical properties and morphology of ternary blends of polyethylene. *Engineering and Technology Journal*. 2009;27(6):1197-1205. DOI: 10.30684/etj.27.6.17.

5. Shebani A., Klash A., Elhabishi R., Abdsalam S., Elbreki H., Elhrari W. The influence of LDPE content on the mechanical properties of HDPE/LDPE blends. *Research & Development in Material Science*. 2018;7(5):791-797. DOI: 10.31031/RDMS.2018.07.000672.

6. Ronca S. Chapter 10 – Polyethylene. In: Marianne G. (ed.), *Brydson's Plastics Materials*. Butterworth-Heinemann; 2017, p. 247-278. DOI: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4.

7. Basmage O.M., Hashmi M.S.J. Plastic products in hospitals and healthcare systems. In: Hashmi S., Choudhury I.A. (eds). *Encyclopedia of renewable and sustainable materials*. Elsevier; 2020, vol. 1, p. 648-657. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11303-7.

8. Kakhramanov N.T., Mustafayeva F.A., Arzumanova N.B., Guliev A.D. Crystallization kinetics of composite materials based on polyethylene mixture with high and low density. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020;11(1):127-131. DOI: 10.1134/S2075113320010177.

9. Datta J., Kosiorek P., Włoch M. Effect of high loading of titanium dioxide particles on the morphology, mechanical and thermo-mechanical properties of the natural rubber-based composites. *Iranian Polymer Journal*. 2016;25:1021-1035. DOI: 10.1007/s13726-016-0488-7.

10. Kakhramanov N.T., Bayramova I.V., Mammadli U.M., Ismailzade A.D., Osipchik V.S. Properties nanocomposites on the basis of vezuvian and the copolymer of ethylene with hexene. *Plasticheskie massy*. 2019;5-6:36-39. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-36-39. EDN: HXNTOR.

11. Nguyen V.G., Thai H., Mai D.H., Tran H.T., Tran D.L., Vu M.T. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*. 2013;45(1):1192-1198. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.058.

12. Diasanayake M.A.K.L., Senadeera G.K.R., Sarangika H.N.M., Ekanayake P.M.P.C., Thotawattage C.A., Divarathne H.K.D.W.M.N.R., et al. TiO₂ as a low cost, multi-functional material. *Materilastoday: Proceedings*. 2016;3(S1):S40-S47. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.01.006.

13. Kubacka A., Suárez Díez M., Rojo D., Bargiela R., Ciordia S., Zapico I., et al. Understanding the antimicrobial mechanism of TiO₂-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium. *Scientific Reports*. 2014;4:4134. DOI: 10.1038/srep04134.

14. Anpilogova V.S., Kravchenko T.P., Nikolaeva N.Y., Ney Z.L., Osipchik V.S. Rheological properties of composite materials on the basis of polyethylene of high density. *Plasticheskie massy*. 2016;5-6:9-11. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2016-5-6-9-11. EDN: WIOBHH.

15. Qurbanova R.V. Rheological properties of organo-inorganic hybrid gels based on functionalized low density polyethylene and clinoptilolite. *Plasticheskie massy*. 2020;7-8:3-7. (In Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-3-7. EDN: DVGVAS.

16. Kochurov D.V. Rheology of dilute polymer solutions. *Mezhdunarodnyi studencheskii nauchnyi vestnik*. 2018;5:157. (In Russian). EDN: UZQMBU.

17. Lou Y., Lei Q., Wu G. Research on polymer viscous flow activation energy and non-newtonian index model based on feature size. *Advances in Polymer Technology*. 2019;1070427. DOI: 10.1155/2019/1070427.

18. Alzarzouri F., Jabra R., Deri F. Melt rheological behaviour and mechanical properties of poly(lactic acid)/high density polyethylene blends. *Materials Physics and Mechanics*. 2021;47(1):103-116. DOI: 10.18149/MPM.4712021_10.

19. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Temperature-independent viscosity characteristics of polymer systems. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1964;2(5):2357-2372. DOI: 10.1002/pol.1964.100020525.

20. Allahverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T., Abdullin M.I. Rheological properties of metal-filled systems based on low-density polyethylene and aluminum. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022;13(5):1340-1345. DOI: 10.1134/S2075113322050033.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mishra J., Tiwari S.K., Abolhasani M.M., Azimi S., Nayak G.C. 2 – Fundamental of polymer blends and its thermodynamics // Micro and nano fibrillar composites (MFCs and NFCs) from polymer blends / eds K.M. Raghvendra, T. Sabu, K. Nandakumar. Woodhead Publishing, 2017. P. 27-55. DOI: 10.1016/B978-0-08-101991-7.00002-9.

2. Sarathchandran C. Chapter 3 – Interfacial characterization of immiscible polymer blends using rheology // Micro and nano technologies, rheology of polymer blends and nanocomposites / eds T. Sabu, C. Sarathchandran, N. Chandran. Elsevier, 2020. P. 31-48. DOI: 10.1016/B978-0-12-816957-5.00003-3.

3. Ruys A. 6 – Alumina bearings in orthopedics: origin and evolution // Alumina ceramics. Biomedical and clinical applications / ed. A. Ruys. Woodhead Publishing, 2019. P. 139-178. DOI: 10.1016/B978-0-08-102442-3.00006-3.

4. Nabeela A. M. Studing the mechanical properties and morphology of ternary blends of polyethylene // *Engineering and Technology Journal*. 2009. Vol. 27, no. 6. P. 1197-1205. DOI: 10.30684/etj.27.6.17.

5. Shebani A., Klash A., Elhabishi R., Abdsalam S., Elbreki H., Elhrari W. The influence of LDPE content on the mechanical properties of HDPE/LDPE blends // *Research & Development in Material Science*. 2018. Vol. 7, no. 5. P. 791-797. DOI: 10.31031/RDMS.2018.07.000672.

6. Ronca S. Chapter 10 – Polyethylene // *Brydson's Plastics Materials* / ed. G. Marianne. Butterworth-Heinemann, 2017. P. 247-278. DOI: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4.

7. Basmage O.M., Hashmi M.S.J. Plastic products in hospitals and healthcare systems // *Encyclopedia of renewable and sustainable materials* / eds S. Hashmi, I.A. Choudhury. Elsevier, 2020. Vol. 1. P. 648-657. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11303-7.

8. Kakhramanov N.T., Mustafayeva F.A., Arzumanova N.B., Guliev A.D. Crystallization kinetics of composite materials based on polyethylene mixture with high and low density // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2020. Vol. 11, no. 1. P. 127-131. DOI: 10.1134/S2075113320010177.

9. Datta J., Kosiorek P., Włoch M. Effect of high loading of titanium dioxide particles on the morphology, mechanical

and thermo-mechanical properties of the natural rubber-based composites // *Iranian Polymer Journal*. 2016. Vol. 25. P. 1021–1035. DOI: 10.1007/s13726-016-0488-7.

10. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Мамедли У.М., Исмайлзаде А.Д., Исипчик В.С. Свойства нанокомпозитов на основе везувиана и сополимера этилена с гексенном // *Пластические массы*. 2019. N 5-6. С. 36–39. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-36-39. EDN: HXNTOR.

11. Nguyen V.G., Thai H., Mai D.H., Tran H.T., Tran D.L., Vu M.T. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites // *Composites Part B: Engineering*. 2013. Vol. 45, no. 1. P. 1192–1198. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.058.

12. Diasanayake M.A.K.L., Senadeera G.K.R., Sarangika H.N.M., Ekanayake P.M.P.C., Thotawattage C.A., Divarathne H.K.D.W.M.N.R., et al. TiO₂ as a low cost, multifunctional material // *Materilastoday: Proceedings*. 2016. Vol. 3, S1. P. S40–S47. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.01.006.

13. Kubacka A., Suárez Diez M., Rojo D., Bargiela R., Ciordia S., Zapico I., et al. Understanding the antimicrobial mechanism of TiO₂-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium // *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4. P. 4134. DOI: 10.1038/srep04134.

14. Анпилогова В.С., Кравченко Т.П., Николаева Н.Ю., Лин Н.З., Осипчик В.С. Реологические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности // *Пластические массы*. 2016. N 5-6. С. 9–11. EDN: WIOBHH.

15. Курбанова Р.В. Реологические свойства органо-неорганических гибридных гелей на основе функционализированного полиэтилена низкой плотности и клиноптилолита // *Пластические массы*. 2020. N 7-8. С. 3–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-3-7. EDN: DVGVAS.

16. Кочуров Д.В. Реология разбавленных растворов полимеров // *Международный студенческий научный вестник*. 2018. N 5. С. 157. EDN: UZQMBU.

17. Lou Y., Lei Q., Wu G. Research on polymer viscous flow activation energy and non-newtonian index model based on feature size // *Advances in Polymer Technology*. 2019. P. 1070427. DOI: 10.1155/2019/1070427.

18. Alzarzouri F., Jabra R., Deri F. Melt rheological behaviour and mechanical properties of poly(lactic acid)/high density polyethylene blends // *Materials Physics and Mechanics*. 2021. Vol. 47, no. 1. P. 103–116. DOI: 10.18149/MPM.4712021_10.

19. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Temperature-independent viscosity characteristics of polymer systems // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1964. Vol. 2, no. 5. P. 2357–2372. DOI: 10.1002/pol.1964.100020525.

20. Allahverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T., Abdullin M.I. Rheological properties of metal-filled systems based on low-density polyethylene and aluminum // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022. Vol. 13, no. 5. P. 1340–1345. DOI: 10.1134/S2075113322050033.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Fatima A. Mustafayeva,

Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
Institute of Polymer Materials
of the Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan,
124, Samed Vurgun St., Sumgait, AZ5004,
Azerbaijan Republic,
✉ mustafayevafatima@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6117-6216>

Najaf T. Kakhramanov,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Head of the Laboratory,
Institute of Polymer Materials
of the Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan,
124, Samed Vurgun St., Sumgait, AZ5004,
Azerbaijan Republic,
najaf1946@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0889-7591>

Nushaba B. Arzumanova,

Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Leading Researcher,
Institute of Polymer Materials
of the Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan,
124, Samed Vurgun St., Sumgait, AZ5004,
Azerbaijan Republic,
arzumanova-nushaba@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0671-6539>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мустафаева Фатима Алимйрза кызы,

к.х.н., ведущий научный сотрудник,
Институт полимерных материалов
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики,
AZ5004, г. Сумгаит, ул. Самеда Вургун, 124,
Азербайджанская Республика,
✉ mustafayevafatima@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6117-6216>

Кахраманов Наджаф Тофик оглы,

д.х.н., профессор, заведующий лабораторией,
Институт полимерных материалов
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики,
AZ5004, г. Сумгаит, ул. Самеда Вургун, 124,
Азербайджанская Республика,
najaf1946@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0889-7591>

Арзуманова Нушаба Баба кызы,

к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник,
Институт полимерных материалов
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики,
AZ5004, г. Сумгаит, ул. Самеда Вургун, 124,
Азербайджанская Республика,
arzumanova-nushaba@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0671-6539>

Gunay H. Nuraliyeva,
Applicant,
Institute of Polymer Materials
of the Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan,
124, Samed Vurgun St., Sumgait, AZ5004,
Azerbaijan Republic,
gunayhasanova94@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0004-8805-4720>

Нуралиева Гюнай Хикмет кызы,
соискатель,
Институт полимерных материалов
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики,
AZ5004, г. Сумгаит, ул. Самеда Вургун, 124,
Азербайджанская Республика,
gunayhasanova94@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0004-8805-4720>

Contribution of the authors

Fatima A. Mustafayeva – conducting experiments, processing of received data, results discussion, writing the text of the manuscript.
Najaf T. Kakhramanov – research concept and methodology development, results discussion.
Nushaba B. Arzumanova – conducting experiments, results discussion.
Gunay H. Nuraliyeva – conducting experiments.

Ф.А. Мустафаева – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.
Н.Т. Кахраманов – разработка концепции исследования, развитие методологии, обсуждение результатов.
Н.Б. Арзуманова – проведение экспериментов, обсуждение результатов.
Г.Х. Нуралиева – проведение экспериментов.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Вклад авторов

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Information about the article

*The article was submitted 12.01.2023.
Approved after reviewing 24.06.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 12.01.2023.
Одобрена после рецензирования 24.06.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.*

Научная статья
УДК 541.64.547.304
EDN: YBABDO
DOI: 10.21285/achb.896



Термомеханические и механические свойства биоцидных материалов на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и поливинилового спирта

В.О. Рябова^{*✉}, О.Ж. Аюрова^{***}, О.С. Очиров^{*}, М.Н. Григорьева^{*}, С.А. Стельмах^{*}

^{*}Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

^{**}Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. На разных этапах развития науки о полимерах в центре внимания оказывались области, имеющие научное и практическое значение. Современное внимание к смесям полимеров обусловлено их очевидной практической значимостью. Изучение физико-механических свойств полимерных смесей привело к пересмотру существующих базовых представлений, возникновению новых направлений исследований и решению практических задач. С этой точки зрения смеси полимеров во многом схожи с сополимеризацией как способом достижения заданных свойств путем объединения различных химических структур. Формирование полимерных смесей позволяет быстрее получать материалы с нужными свойствами, чем при синтезе высокомолекулярных соединений. В последние годы встречаются многочисленные исследования в области взаимодействия различных полимеров, особенно водорастворимых и природного происхождения, так как они безопасны для человека и окружающей среды. За счет высокой адгезионной способности поверхности материалов появляется большой интерес исследователей к разработке материалов такого типа. Таким образом, использование данных материалов может привести к получению полимерных пленок с новыми ценными свойствами. Целью проведенной работы являлось исследование возможности модификации полигексаметиленгуанидин гидрохлорида поливиниловым спиртом для улучшения термомеханических и механических показателей пленок с ориентацией на дальнейшее применение их в строительстве в качестве полимерных биоцидных добавок. В качестве объекта исследования в работе были использованы пленки на основе полимер-полимерной смеси полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и поливинилового спирта.

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, поливиниловый спирт, полимер-полимерные смеси, краевой угол смачивания, термомеханические свойства, пленки

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук № 0273-2021-0007.

Для цитирования: Рябова В.О., Аюрова О.Ж., Очиров О.С., Григорьева М.Н., Стельмах С.А. Термомеханические и механические свойства биоцидных материалов на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и поливинилового спирта // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 27–34. DOI: 10.21285/achb.896. EDN: YBABDO.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Thermomechanical and mechanical properties of biocidal materials based on polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol

Valeria O. Ryabova^{*✉}, Oksana Zh. Ayurova^{***}, Oleg S. Ochirov^{*},
Maria N. Grigor'eva^{*}, Sergei A. Stelmakh^{*}

^{*}Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

^{**}Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. During the development of polymer science, attention has been attracted to different research areas. The current focus on polymer mixtures is due to their practical significance. Studying the physical and mechanical properties of polymer

mixtures has led to a revision of existing basic concepts, the emergence of new research directions and the solution of practical problems. From this point of view, polymer mixtures are similar to copolymerization in achieving specific properties by combining different chemical structures. The use of polymer mixtures allows materials with the desired properties to be obtained at a faster rate than the synthesis of high-molecular compounds. In recent years, numerous studies have been published on the interaction of various polymers, particularly water-soluble and naturally occurring polymers that are safe for humans and the environment. The development of such materials is of great interest due to their high adhesive strength. These materials can be used to obtain polymer films with new valuable properties. This work investigates the potential of improving the thermomechanical and mechanical properties of films for use in construction as polymer biocidal additives by modifying polyhexamethylene guanidine hydrochloride with polyvinyl alcohol. Films based on a polymer-polymer mixture of polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol were used as a research object.

Keywords: polyhexamethylene guanidine hydrochloride, polyvinyl alcohol, polymer-polymer mixtures, contact angle, thermomechanical properties, films

Acknowledgments. The study was carried out within the framework of the state task of the Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences no. 0273-2021-0007.

For citation: Ryabova V.O., Ayurova O.Zh., Ochirov O.S., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A. Thermomechanical and mechanical properties of biocidal materials based on polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):27-34. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.896. EDN: YBABDO.

ВВЕДЕНИЕ

Особое место среди пленочных материалов со специфическими разнообразными свойствами, в том числе фунгицидными и бицидными, занимают покрытия на основе гуанидиновых солей [1].

Полигуанидины обладают антибактериальными¹, противовирусными [2], спороцидными, фунгицидными, инсектицидными [3] и альгицидными [4, 5] свойствами, имеют длительную бицидную активность и низкую экологическую напряженность. Полигуанидины широко используются в качестве активного компонента во многих дезинфицирующих средствах, применяемых в сельскохозяйственном производстве и медицине [6]. Он легкодоступен, высокоэффективен (более эффективен, чем четвертичные аммониевые соединения и препараты на основе хлора) и не образует токсичных продуктов в воде. Бицидные свойства полигуанидинов обусловлены наличием гуанидиновых групп в их повторяющихся звеньях, что является центром активности природных и синтетических лекарственных средств и антибиотиков. Типичным примером полигуанидинов являются полимерные соли полигексаметиленгуанидина [6, 7]. Большинство из них обладают плохими механическими свойствами, что серьезно затрудняет их использование в промышленных целях [8, 9]. В этой связи возникает необходимость разработки материала, обладающего превосходными механическими свойствами. Такие материалы можно получить путем физического или химического сшивания водорастворимых или гидрофильных полимеров с участием нековалентных или динамических ковалентных связей.

В качестве пленкообразующего полимера использовали гидрофильный высокомолекулярный полимер – поливиниловый спирт. Широкий спектр применения поливинилового спирта обусловлен рядом свойств, таких как нетоксичность, биоразлагаемость, растворимость в воде, стойкость к органическим растворителям и маслам, механическая прочность, способность к пленкообразованию и низкая стоимость [8, 10, 11]. Примерно 20% производимого поливинилового спирта

используется для изготовления упаковочных пленок, характеризующихся прозрачностью, нетоксичностью, химической стойкостью, прочностью и водорастворимостью [10, 12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный поливиниловый спирт с молекулярной массой $M_v = 87000$ (CAS 9002-89-5, ГОСТ 10779-78) производства компании «Промреагент» (г. Челябинск, Россия), а также промышленный полигексаметиленгуанидин гидрохлорид со средневязкостной молекулярной массой $M_v = 4501$ производства компании Alterhim Pro (г. Дзержинск, Россия).

Пленочные материалы на основе полимер-полимерных смесей получали путем полива устойчивых водных растворов поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида на стеклянные подложки с содержанием второго компонента 8, 10, 12 и 15 масс.% по следующей схеме (рис. 1) [14].

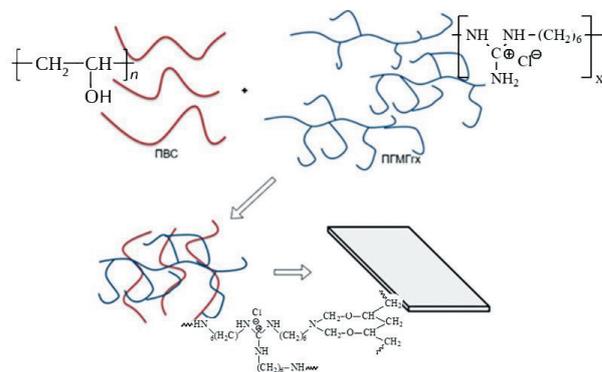


Рис. 1. Схематичное изображение получения пленочного материала из поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида

Fig. 1. Scheme for obtaining film material from polyvinyl alcohol and polyhexamethyleneguanidine hydrochloride

¹Федорова Л.С. Теория и практика совершенствования дезинфицирующих средств: учеб. пособие. М.: Медицина, 2006. 213 с.

Полученные материалы были исследованы в Центре коллективного пользования БИП СО РАН [15]. Механические свойства определяли на универсальной машине Instron 3367 (Instron, США) по ГОСТ 14236-81 при скорости движения траверсов 10 мм/мин. Вязкоупругие свойства пленок исследовали на динамическом механическом анализаторе DMA242C (Netzsch, Германия) при частоте 1 Hz и амплитуде 60.

Микрофотографии образцов пленочных материалов получали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG (FEI, США) в Центре коллективного пользования Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления.

Угол смачивания пленки измеряли методом сидячей капли по ГОСТ 7934.2-74.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее были получены пленочные материалы на основе поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, при этом максимальное содержание последнего в пленке составило 15% [14]. При более высоком содержании полигексаметиленгуанидин гидрохлорида наблюдалось уменьшение механических свойств материалов. Анализ деформационно-прочностных свойств показал, что наилучшими показателями обладают пленки, содержащие 8–10 масс.% полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (таблица).

Значения краевого угла смачивания θ находятся в диапазоне $15^\circ < \theta < 37^\circ$, что свидетельствует о гидрофильности пленок, следовательно, хорошей адгезии к поверхности [16]. Угол θ увеличивается с повышением содержания полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, что, возможно, обусловлено образованием большего количества межмолекулярных водородных связей между терминальными аминогруппами полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и гидроксилами поливинилового спирта. Учитывая образование стабильных совместных водных растворов, можно утверждать о хорошей термодинамической совместимости этих полимеров [17]. Тем не менее динамические механические результаты показывают некоторые особенности в отношении фазового разделения в образцах несмотря на то, что структурный анализ указывает на однофазный материал (рис. 2, b) [18].

В большинстве случаев полимеры совместимы в ограниченном интервале концентраций. Известно, что для некоторых смесей совместимых полимеров или смесей с частично совместимыми компонентами происходит расширение температурного интервала стеклования

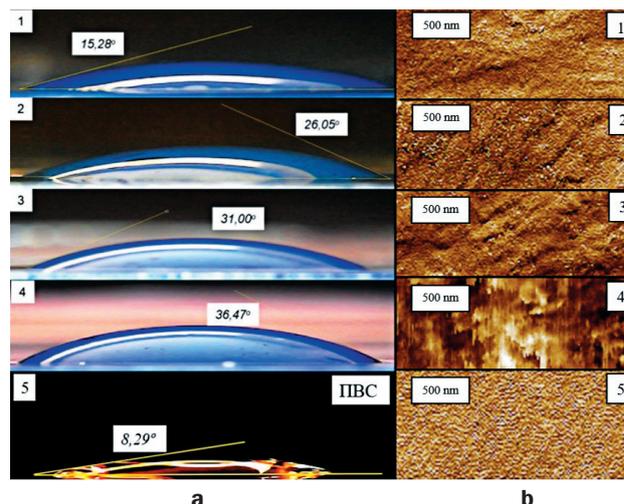


Рис. 2. Краевой угол смачивания (a) и микрофотографии (b) чистого поливинилового спирта и пленочных материалов на основе поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида:

1 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 92/8 масс.%; 2 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 90/10 масс.%; 3 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 88/12 масс.%; 4 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 85/15 масс.%; 5 – поливиниловый спирт

Fig. 2. Wetting angle (a) and microphotographs (b) of pure polyvinyl alcohol and film materials based on polyvinyl alcohol and polyhexamethyleneguanidine hydrochloride: 1 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 92/8 mass. %; 2 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 90/10 mass. %; 3 – polyvinyl alcohol / polyethyleneguanidine hydrochloride – 88/12 mass. %; 4 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 85/15 mass. %; 5 – polyvinyl alcohol

и что максимумы механических потерь компонентов смеси смещаются по температурной шкале [17, 19]. В таких смесях происходит смешение макромолекул обоих компонентов в пограничной области между дисперсной фазой и матрицей. По-видимому, в пограничных областях смешиваются более короткие макромолекулы обоих компонентов, термодинамическая сила совмещения которых является наибольшей. В работе [14] показано, что в двухфазных смесях полимеров, характеризующихся наличием термодинамической движущей силы для совме-

Физико-механические характеристики пленочных материалов на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и поливинилового спирта

Physico-mechanical characteristics of film materials based on polyhexamethyleneguanine hydrochloride and polyvinyl alcohol

Номер образца	Содержание полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, масс.%	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при разрыве, МПа	Максимальная нагрузка
1	15	1,95	25,08	5,24
2	12	2,12	26,63	8,19
3	10	3,45	35,54	16,57
4	8	6,53	40,13	18,70
5	Поливиниловый спирт	5,81	34,45	11,45

стимости компонентов, стеклование содержащегося в меньшем количестве полимера может быть крайне слабо выражено вследствие миграции макромолекул из четко ограниченной фазы в пограничные межфазные области, состав которых изменяется в широких пределах и стеклование которых в результате этого происходит в широком диапазоне температур.

На кривой тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ наблюдается очень широкий α -пик (рис. 3, 1-3) вследствие, по-видимому, наложения двух пиков. Это объясняется тем, что смеси не являются однофазными, однородными на молекулярном уровне системами и что в них существуют две фазы, одна из которых представлена пространственными структурами на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, а другая – поливинилового спирта (рис. 4). Наблюдаемая достаточно широкая область стеклования, возможно, обусловлена неполным фазовым разделением, и она расширяется также вследствие присутствия разветвляющихся структур. При 15%-м содержании полигексаметиленгуанидин гидрохлорида на кривой $\text{tg } \delta$ (рис. 3, 5) появляются две температуры перехода, одна из которых, возможно, соответствует стеклованию фазы полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в полимерной сетке, а вторая – температуре стеклования поливинилспиртовой фазы $\sim 68^\circ\text{C}$. Наблюдается наличие в системе микрофазового расслоения (см. рис. 2, b), связанного, вероятно, с несовместимостью поливинилспиртовых сегментов с пограничными межфазными областями, включающими полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, примыкающими к ним метиленовыми фрагментами.

Для материала из поливинилового спирта модуль накопления составляет 680 МПа. При повышении содержания полигексаметиленгуанидин гидрохлорида до 12% в полимер-полимерной смеси жесткость материалов

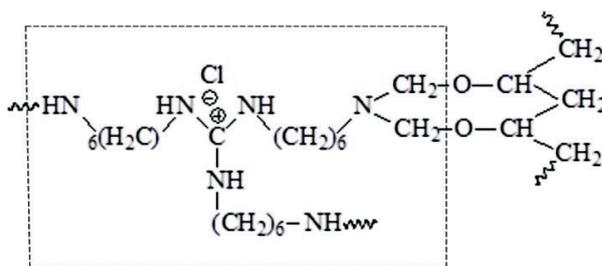


Рис. 4. Схема пространственно-сшитого фрагмента полигексаметиленгуанидин гидрохлорида с поливиниловым спиртом

Fig. 4. Scheme of cross-linked fragment of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol

увеличивается в 2-3 раза в сравнении с чистым поливиниловым спиртом. Возможно, это связано с тем, что с увеличением концентрации полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в смеси возрастает степень сшивки, а также число водородных связей между поливиниловым спиртом и полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом, поливиниловым спиртом и поливиниловым спиртом, тем самым постепенно увеличивается модуль упругости.

Модуль накопления для густосшитых сеток (кривые 1, 2) с повышением температуры сначала снижается незначительно, а затем более интенсивно при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое, как показано на рис. 5. При увеличении длины поливинилспиртового сегмента цепи между сшивками снижение модуля накопления происходит с меньшей скоростью и при этом значения модулей сближаются для всех сеток в высокотемпературной области [20]. На кривой модуля накопления E' для материала состава 85/15 масс.% наблюдается два излома. Один из них соответствует

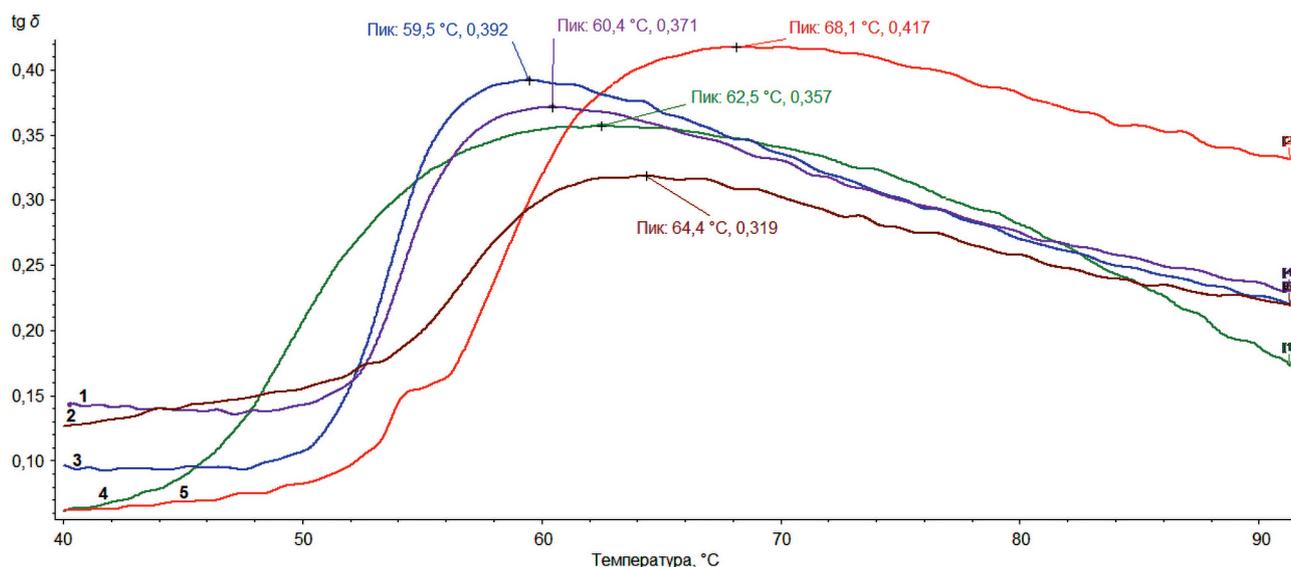


Рис. 3. Кривые тангенса угла механических потерь: 1 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 88/12 масс.%; 2 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 92/8 масс.%; 3 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 90/10 масс.%; 4 – поливиниловый спирт; 5 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 85/15 масс.%

Fig. 3. Mechanical loss tangent curves: 1 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 88/12 mass. %; 2 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 92/8 mass. %; 3 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 90/10 mass. %; 4 – polyvinyl alcohol; 5 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 85/15 mass. %

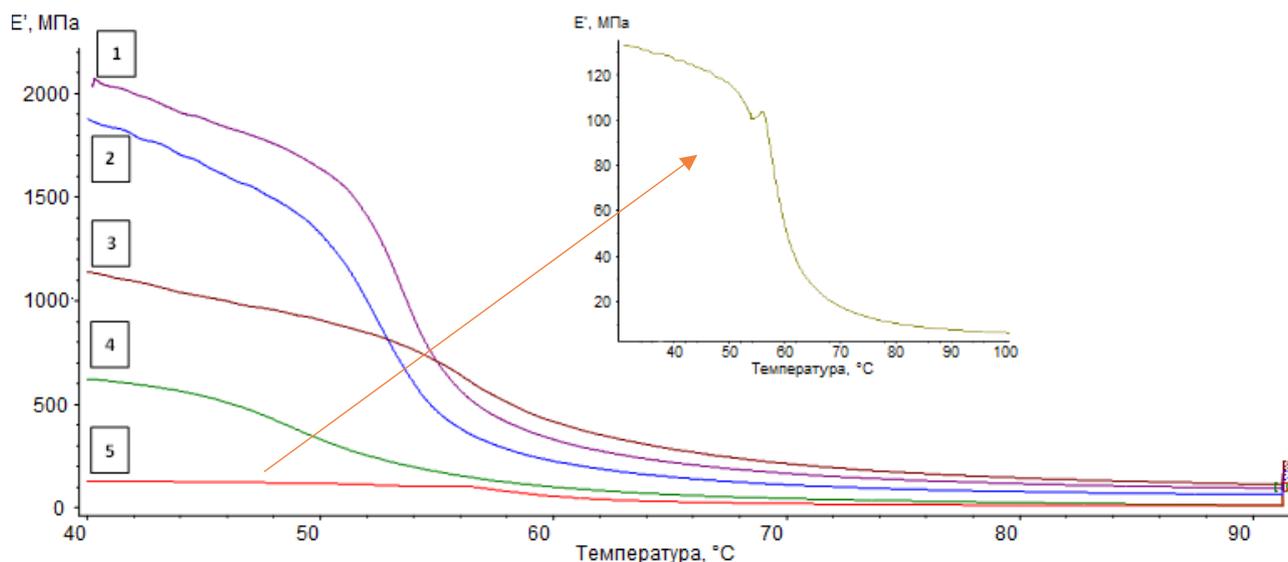


Рис. 5. Кривые модулей упругости от температуры: 1 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 88/12 масс.%; 2 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 90/10 масс.%; 3 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 92/8 масс.%; 4 – поливиниловый спирт; 5 – поливиниловый спирт / полигексаметиленгуанидин гидрохлорид – 85/15 масс.%

Fig. 5. Relationship between elastic modulus and temperature: 1 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 88/12 mass. %; 2 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 90/10 mass. %; 3 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 92/8 mass. %; 4 – polyvinyl alcohol; 5 – polyvinyl alcohol / polyhexamethyleneguanidine hydrochloride – 85/15 mass. %

первому максимуму $\text{tg } \delta$ (54,3 °С), а другой находится при температуре второго максимума $\text{tg } \delta$ (68,1 °С), после которого модуль накопления снижается более резко. В целом при 15%-м содержании полигексаметиленгуанидин гидрохлорида модуль накопления (см. рис. 5) уменьшается в 5 раз в сравнении с чистым поливиниловым спиртом и как минимум на порядок в сравнении с другими составами. Вероятно, снижение жесткости обусловлено фазовым разделением.

Образованные пограничные межфазные области, представленные сшивками, являются менее эластичными, снижается гибкость макромолекул и их способность к ориентации при растяжении, что в целом приводит к уменьшению растяжения образцов. При содержании более 8% полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в полимер-полимерной смеси прочность уменьшается. Возможно, наблюдается эффект самоконцентрации, из-за цепной связности среднее число ближайших

соседей данного сегмента, принадлежащих одному и тому же компоненту, больше, чем число соседних сегментов другого компонента, т.е. наблюдается агрегация межфазных пограничных областей, что приводит к увеличению внутренних напряжений, следовательно, уменьшению прочности при разрыве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенной работы получены пленочные материалы состава полигексаметиленгуанидин гидрохлорид / поливиниловый спирт. Показано, что наилучшими механическими и термомеханическими свойствами обладает пленочный материал с содержанием полигуанидина 10 масс.%. С помощью микроструктурного и термомеханического анализа образцов доказана их совместимость и подтверждена однофазность материалов при низких концентрациях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 188 с.
2. Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г. Полигуанидины – класс малотоксичных дезинфективных пролонгированного действия // Дезинфекционное дело. 2000. N 4. С. 32.
3. А.с. SU 1687261 A1, СССР, МПК А61L 2/16, А61L 2/18. Бактерицидное средство / Н.А. Поликарпов, П.А Гембицкий, А.Н. Викторов, В.Е. Лиманов, Н.П. Баркова. Заявл. 15.12.1989; опубл. 30.10.1991.
4. Гвоздяк П.И., Никоненко В.У., Чеховская Т.П., Загорная Н.Б. Ферментативная деструкция гексаметилендиамина // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. N 2. С. 172.

5. Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Астахова С.А., Центр И.М., Базарон Л.У., Батоев В.Б. [и др.]. Синтез сополимеров гидрохлоридов полиалкилгуанидинов и их антибактериальная активность в отношении условно-патогенных микроорганизмов *Bacillus cereus* и *Escherichia coli* // Химико-фармацевтический журнал. 2015. Т. 49. N 2. С. 29–33. EDN: TKVKGD.
6. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 303 с. EDN: QNERHN.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты / пер. с англ. А.П. Коробко, А.В. Вакулы. М.: Химия, 1979. 440 с.

8. He G., Cao J., Wang C., Fan L., Yin Y., Cai W., et al. Physically cross-linked hydrogels with excellent self-healing, moldability, antibacterial activities and adjustable mechanical properties // *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* 2019. Vol. 34, no. 6. P. 1484–1494. DOI: 10.1007/s11595-019-2217-5.

9. Кочергинская Л.Л., Розенблюм Н.Д., Стасюк Х.А. Получение и свойства ионообменных пленок из привитых сополимеров на основе полиолефинов некоторых мономеров // *Высокомолекулярные соединения.* 1962. Т. 4. N 5. С. 633–636.

10. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. В 2 т. М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 1419 с.

11. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. N 7. С. 641–655. DOI: 10.1070/RC1998v067n07ABEH000399.

12. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967. 233 с.

13. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химическая модификация полипропилена и его производных. Томск: Изд-во ТомГУ, 1988. 180 с.

14. Okladnikova V.O., Ochirov O.S., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A., Mogonov D.M. Obtaining a copolymer of polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol // *Journal of Physics: Conference Series.* 2021. Vol. 1989. P. 012002. DOI: 10.1088/1742-6596/1989/1/012002.

15. Stel'makh S.A., Grigor'eva M.N., Bazarov L.U., Mogonov D.M. Synthesis and pH-sensitivity of guanidine

containing hydrogels // *Journal of Materials Science and Engineering B.* 2012. Vol. 2, no. 8. P. 421–428. EDN: SMPWSJ.

16. Филиппова Л.С., Акимова А.С., Пикалов Е.С. Защитное полимерное покрытие с повышенными прочностными и адгезионными характеристиками // *Инженерный вестник Дона.* 2023. N 5. С. 492–504. EDN: LVYWNT.

17. Okladnikova V.O., Ochirov O.S., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A. Полимер-полимерная смесь поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида для задач антимикробной защиты поверхностей // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2022. Т. 12. N 4. P. 627–632. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-627-632. EDN: NCPNGW

18. Сясько В.А., Голубев С.С., Смирнова Н.И. Перспективные методы измерения толщины защитных покрытий. Проблемы методов и метрологического обеспечения // *Современные методы и приборы контроля качества и диагностики состояния объектов: сб. статей VI Международ. науч.-техн. конф. (г. Могилев, 19–20 сентября 2017 г.). Могилев: Белорусско-Российский университет, 2017. С. 30–39. EDN: ZO0BUP.*

19. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.

20. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров: сб. статей / отв. ред. Ю.С. Липатов. Киев: Наукова думка, 1972. 295 с.

REFERENCES

1. Povstugar V.I., Kodolov V.I., Mikhailova S.S. *Structure and surface properties of polymer materials.* Moscow: Khimiya; 1988, 188 p. (In Russian).

2. Efimov K.M., Gembitskii P.A., Snezhko A.G. Polyguanidines as low-toxic, long-acting disinfectants. *Dezinfektsionnoe delo.* 2000;4:32. (In Russian).

3. Polikarpov N.A., Gembitskij P.A., Viktorov A.N., Limanov V.E., Barkova N.P. *Disinfectant agent.* Inventor's certificate of the USSR, no. SU 1687261 A1; 1991. (In Russian).

4. Gvozdyak P.I., Nikonenko V.U., Chekhovskaya T.P., Zagornaya N.B. Enzymatic degradation of hexamethylenediamine. *Khimiya i tekhnologiya vody.* 1987;9(2):172. (In Russian).

5. Grigor'eva M.N., Stel'makh S.A., Astakhova S.A., Tsenter I.M., Bazarov L.U., Batoev V.B., et al. Synthesis of polyalkylguanidine hydrochloride copolymers and their antibacterial activity against conditionally pathogenic microorganisms *Bacillus cereus* and *Escherichia coli*. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal.* 2015;49(2):29-33. (In Russian). EDN: TKVKGD.

6. Vointseva I.I., Gembitskii P.A. Polyguanidines – disinfectants and multifunctional additives to composite materials. Moscow: LKM-press; 2009, 303 p. (In Russian). EDN: QNERHH.

7. Manson J.A., Sperling L.H. Polymer blends and composites; 1976, 513 p. (Russ. ed.: *Polimernye smesi i kompozity.* Moscow: Khimiya; 1979, 440 p.).

8. He G., Cao J., Wang C., Fan L., Yin Y., Cai W., et al. Physically cross-linked hydrogels with excellent self-healing, moldability, antibacterial activities and adjustable mechanical properties. *Journal of Wuhan University of*

Technology – Mater. Sci. Ed. 2019;34(6):1484-1494. DOI: 10.1007/s11595-019-2217-5.

9. Kocherginskaya L.L., Rozenblum N.D., Stasuk Kh.A. Preparation and properties of ion exchanging films of polyolefin-monomers graft copolymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya.* 1962;4(5):633-636. (In Russian).

10. Ushakov S.N. *Polyvinyl alcohol and its derivatives.* In 2 vol. Moscow – Leningrad: Academy of Sciences of the USSR; 1960, 1419 p. (In Russian).

11. Lozinskii V.I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews.* 1998;67(7):641-655. (In Russian). DOI: 10.1070/RC1998v067n07ABEH000399.

12. Lipatov Yu.S. *Physico-chemistry of filled polymers.* Kiev: Naukova dumka; 1967, 233 p. (In Russian).

13. Filimoshkin A.G., Voronin N.I. *Chemical modification of polypropylene and its derivatives.* Tomsk: Tomsk State University; 1988, 180 p. (In Russian).

14. Okladnikova V.O., Ochirov O.S., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A., Mogonov D.M. Obtaining a copolymer of polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol. *Journal of Physics: Conference Series.* 2021;1989:012002. DOI: 10.1088/1742-6596/1989/1/012002.

15. Stel'makh S.A., Grigor'eva M.N., Bazarov L.U., Mogonov D.M. Synthesis and pH-sensitivity of guanidine containing hydrogels. *Journal of Materials Science and Engineering B.* 2012;2(8):421-428. EDN: SMPWSJ.

16. Filippova L.S., Akimova A.S., Pikalov E.S. Protective polymer coating with increased strength and adhesion characteristics. *Inzhenernyi vestnik Dona = Engineering journal of Don.* 2023;5:492-504. (In Russian). EDN: LVYWNT.

17. Okladnikova V.O., Ochirov O.S., Grigor'eva M.N., Stelmakh S.A. Polymer-polymer composition of polyvinyl alcohol and polyhexamethylene guanidine hydrochloride for antimicrobial surface protection. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(4):627-632. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-4-627-632. EDN: NCPNGW.

18. Syas'ko V.A., Golubev S.S., Smirnova N.I. Promising methods for measuring the protective coatings thickness. Problems of methods and metrological support. In: *Sovremennye metody i pribory kontrolya kachestva i diagnostiki*

sostoyaniya ob"ektov: sb. statei VI Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. = Modern methods and instruments for quality control and diagnostics of the objects condition: Proc. of the 6th Int. Sci. Tech. Conf. 19–20 September 2017, Mogilev. Mogilev: Belarusian-Russian University; 2017, p. 30-39. (In Russian). EDN: Z00BUP.

19. Askadskii A.A., Matveev Yu.I. *Chemical structure and physical properties of polymers*. Moscow: Khimiya; 1983, 248 p. (In Russian).

20. Lipatov Yu.S. *Structure and properties of surface layers of polymers*. Kiev: Naukova dumka; 1972, 295 p. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Рябова Валерия Олеговна,

инженер,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉ lera-okladnikova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0903-8780>

Аюрова Оксана Жимбеевна,

к.т.н.,
заведующий лабораторией,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
доцент,
Бурятский государственный университет
им. Доржи Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а,
Российская Федерация,
chem88@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4772-9133>

Очиров Олег Сергеевич,

к.фарм.н., ведущий инженер,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
ochirov.o.s@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2317-4105>

Григорьева Мария Николаевна,

к.фарм.н., ведущий инженер,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
gmn_07@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4184-2805>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valeria O. Ryabova,

Engineer,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉ lera-okladnikova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0903-8780>

Oksana Zh. Ayurova,

Cand. Sci. (Engineering),
Head of the Laboratory,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
Associate Professor,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
chem88@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4772-9133>

Oleg S. Ochirov,

Cand. Sci. (Pharmacy), Lead Engineer,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
ochirov.o.s@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2317-4105>

Maria N. Grigor'eva,

Cand. Sci. (Pharmacy), Lead Engineer,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
gmn_07@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4184-2805>

Стельмах Сергей Александрович,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
s_stelmakh@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3392-5600>

Вклад авторов

В.О. Рябова – сбор данных литературы,
получение пленочных материалов,
подготовка образцов к испытаниям.
О.Ж. Аюрова – исследование
термомеханических свойств образцов.
О.С. Очиров – получение полимер-полимерных
смесей, пленочных материалов.
М.Н. Григорьева – синтез
полигексаметиленгуанидин гидрохлорида,
получение полимер-полимерных смесей.
С.А. Стельмах – изучение механизма сшивания
в полимерных системах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 28.08.2023.
Одобрена после рецензирования 31.10.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Sergey A. Stelmakh,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
s_stelmakh@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3392-5600>

Contribution of the authors

Valeria O. Ryabova – literature data collection, film
materials obtaining, samples preparing for testing.
Oksana Zh. Ayurova – studying of the
thermomechanical properties of samples.
Oleg S. Ochirov – polymer-polymer mixtures
and film materials obtaining.
Maria N. Grigor'eva – synthesis of polyhexamethylene-
guanidine hydrochloride, polymer-polymer mixtures
obtaining.
Sergey A. Stelmakh – studying of the crosslinking
mechanism in polymer systems.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests
regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 28.08.2023.
Approved after reviewing 31.10.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

Научная статья
УДК 546.711:542.67
EDN: NNHBMP
DOI: 10.21285/achb.897



Применение углеродных сорбентов для извлечения марганца из растворов

В.И. Дударев*✉, Л.А. Минаева**

*Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация

**Средняя общеобразовательная школа № 5, г. Усолье-Сибирское, Российская Федерация

Аннотация. Марганец – один из наиболее часто встречающихся элементов в природных водах. Он является биомикроэлементом, потребность в котором для человеческого организма составляет 5–7 мг в сутки. Недостаток содержания марганца в питьевой воде может приводить к негативным последствиям в жизнедеятельности человека. В то же время большое содержание марганца в воде и повышенное суточное его потребление приводят к блокированию ферментов, задействованных в процессах перевода неорганического иода в органический и в дальнейшем изменении неактивного диодотиронина в действующий гормон тироксин. Нами изучена возможность применения углеродных сорбентов, обладающих микропористой структурой, для изменения содержания марганца в водных растворах. Адсорбционная способность марганца существенно зависит от кислотности среды. Наибольшая величина адсорбции катионов марганца (II) наблюдается в слабощелочной среде (pH 7,5). Кинетические исследования показали, что взаимодействие может быть описано уравнением псевдопервого порядка. Константа скорости реакции, вычисленная графическим и расчетным вариантами, составила $0,067 \text{ с}^{-1}$. Функциональная оценка адсорбционного процесса может быть представлена изотермами мономолекулярной адсорбции, которые в целом описываются классическим уравнением Ленгмюра. Параметры характеристических констант адсорбции: предельная величина адсорбции – $1,68 \text{ ммоль/г}$, константа адсорбционного равновесия – $0,979 \times 10^3$ при температуре 298 К. Энергия Гиббса при 298 К равна $-7,41 \text{ кДж/моль}$. Изучение процесса при повышенных температурах 308, 318 и 328 К указывает на его экзотермический характер. Величина предельной адсорбции при нагревании снижается.

Ключевые слова: марганец, углеродные сорбенты, извлечение из растворов

Для цитирования: Дударев В.И., Минаева Л.А. Применение углеродных сорбентов для извлечения марганца из растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 35–40. DOI: 10.21285/achb.897. EDN: NNHBMP.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Use of carbon sorbents to extract manganese from solutions

Vladimir I. Dudarev*✉, Ludmila A. Minaeva**

*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

**Secondary School no. 5, Usolye-Sibirskoye, Russian Federation

Abstract. One of the most common elements present in naturally occurring waters, manganese is an essential trace element, whose daily intake requirement by the human body is around 5–7 mg. While a lack of manganese in drinking water can lead to negative health consequences, a high manganese content in water and increased daily intake leads to the blocking of enzymes used in the conversion of inorganic iodine to organic, additionally changing inactive diiodothyronine into the active hormone thyroxine. The study investigates the possibility of using carbon sorbents having a microporous structure to change the manganese content in aqueous solutions. The adsorption capacity of manganese significantly depends on the acidity of the medium. The highest adsorption value of manganese (II) cations is observed in a weakly alkaline medium (pH 7.5). Kinetic studies demonstrated the possibility of describing the interaction using a pseudo first-order equation. The reaction rate constant as calculated by graphical and computational variants was 0.067 s^{-1} . A functional assessment of the adsorption process can be represented by

© Дударев В.И., Минаева Л.А., 2024

monomolecular adsorption isotherms, which are described by the classical Langmuir equation. The characteristic adsorption constant parameters were as follows: limiting adsorption value – 1.68 mmol/g; adsorption equilibrium constant – 0.979×10^3 at a temperature of 298 K. Gibbs energy at 298 K is equal to – 7.41 kJ/mol. The study of the process at elevated temperatures of 308, 318 and 328 K indicates its exothermic nature. With heating, the limiting adsorption decreases.

Keywords: manganese, carbon sorbents, extraction from solutions

For citation: Dudarev V.I., Minaeva L.A. Use of carbon sorbents to extract manganese from solutions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):35-40. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.897. EDN: NNHBMР.

ВВЕДЕНИЕ

Марганец является наиболее часто встречающимся элементом во всех типах природных вод [1]. Особенно характерно его присутствие в подземных источниках воды [2], которые, в свою очередь, широко используются для питьевых целей и обеспечения водой различных земельных участков сельскохозяйственного и бытового назначения [3]. По данным государственных докладов 2020–2021 гг.^{1,2}, среднее содержание соединений марганца в природных источниках и водоемах Прибайкалья колеблется в широких пределах от 190 до 780 мкг/дм³. Вместе с тем предельно допустимые концентрации марганца в воде питьевого и рыбохозяйственного назначения не должны превышать 0,01 мг/дм³ [4]. При концентрациях, превышающих эти значения, у воды ухудшаются органолептические свойства, наблюдается розовая окраска и неприятный вкус. Количество марганца, попавшего в водоемы со сточными водами в 2020 г. в Иркутской области, составило 6,25 т¹. Анализ более 200 проб воды в Прибайкалье показал превышение содержания марганца в основных водоемах региона от 2,2 до 7,8 предельно допустимых концентраций¹.

Марганец является микроэлементом, потребность в котором для человеческого организма составляет 5–7 мг в сутки. Недостаток количественного содержания данного элемента в питьевой воде может приводить к негативным последствиям в жизнедеятельности человека, так как марганец входит в состав ферментной системы энергетического обмена (пируваткиназы), ферментной системы антиоксидантной защиты (супероксиддисмутазы) и ДНК-полимеразы, играет важную роль в синтезе холестерина, полисахаридов, гемоглобина [5, 6]. В то же время при дефиците иода повышенное количество марганца в питьевой воде может приводить к угнетению функции щитовидной железы. Также избыточное содержание марганца в воде и чрезмерное его суточное потребление приводит к блокированию ферментов, задействованных в процессах перевода неорганического иода в органический и в дальнейшем в изменении неактивного диодотиронина в действующий гормон тироксин [7, 8].

Анализ работ, связанных с оптимизацией содержания марганца в природных водах, показывает, что в основном деманганация водных растворов, содержащих избыток ионов марганца (II), сводится к окислению его до четырехвалентного состояния и осаждению мало-растворимого в воде диоксида марганца [9]. Одним

из актуальных и перспективных методов извлечения марганца из природных вод может быть адсорбционный обмен [10, 11], поскольку сорбционные методы выделения марганца из различных водных растворов позволяют регулировать концентрации металла в необходимых интервалах [12]. Для выполнения адсорбционных процессов, связанных с марганцем, используются активированные угли и углеродные сорбенты [13, 14], цеолиты, а также другие природные материалы [15–17] и даже отходы сельскохозяйственного и промышленного производства [18]. Нами исследована возможность применения углеродных сорбентов для выделения ионов марганца (II) из водных растворов и регулирования его содержания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные адсорбенты синтезированы из природных каменных углей по стандартным схемам технологической переработки с применением высокотемпературной карбонизации и последующей активационной обработки смесью перегретого пара и углекислого газа [12]. Углеродный сорбент АД-05-2 с базовой крупностью частиц $2 \pm 0,5$ мм имеет технические характеристики и параметры пористой структуры, представленные в табл. 1 и 2. Его можно отнести к пористым материалам с преобладающей микропористой структурой.

Таблица 1. Характеристические параметры углеродных сорбентов

Table 1. Chemical parameters of carbon sorbents

Параметр	Значение
Гранулометрический состав, % при массовой доле кусков размером:	
– более 2,0 мм, не более	5,00
– 0,5–2,0 мм, не менее	90,00
– менее 0,5 мм, не более	5,00
Насыпная плотность, г/см ³	0,55
Механическая прочность (по ГОСТ 16188), %, не менее	68,00
Суммарный объем пор (по воде), см ³ /г, не менее	0,60
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	550,00
Сорбционная активность по йоду, %, не менее	50,00

¹О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2019 году: государственный доклад. Иркутск: Изд-во ООО «Мегапринт», 2020. 314 с.

²О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2020 году: государственный доклад. Иркутск: Изд-во ООО «Мегапринт», 2021. 330 с.

Таблица 2. Параметры пористой структуры

Table 2. Parameters of the porous structure

Параметр	Значение
Параметры объема пор:	
V_{Σ} , см ³ /г	0,60
W_s , см ³ /г	0,30
$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г	0,26
$V_{\text{мезопор}}$, см ³ /г	0,04
$V_{\text{макропор}}$, см ³ /г	0,30
Параметры микропористой структуры:	
X_0 , нм	0,6100
δ , нм	0,0697
E , кДж/моль	21,3000

Примечание. V_{Σ} – суммарный объем микро-, мезо- и макропор; W_s – предельный объем адсорбционного пространства; X_0 – полуширина микропор для максимума кривой распределения; δ – дисперсия, характеризующая интервал распределения пор; E – характеристическая энергия адсорбции.

Адсорбционное взаимодействие ионов марганца (II) исследовали в статических условиях с использованием стандартных методов переменных навесок и переменных концентраций [10]. По результатам кинетических исследований определяли время установления равновесия в системе сорбент – раствор соли металла. В качестве сорбатов применяли модельные растворы. Для приготовления растворов использовали соли $MnCl_2$ и $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ квалификации «х.ч.», серную кислоту квалификации «ч.д.а.» и бидистиллированную воду. Концентрацию ионов металла варьировали от 0,2 до 2,0 ммоль/дм³. Время контактирования сорбента с растворами металла составляло до 72 ч. Адсорбцию при повышенных температурах 298, 308, 318 и 328 К проводили в термостатированной установке с перемешиванием растворов на магнитной мешалке ММ-5 (группа компаний «Гранат», Россия). Для определения области рН максимальной адсорбции ионов марганца (II) строили зависимости сорбции от рН в диапазоне от 1 до 12. Кислотность растворов контролировали на универсальном иономере ЭВ-74 (Завод измерительных приборов г. Гомель, СССР) со стеклянным электродом. Последовательность выполнения действий заключалась в следующем: к навеске сорбента 0,1 г приливали 50 см³ раствора соли марганца и доводили до объема 100 см³ буферным раствором. Смесь перемешивали в течение 30 мин. Концентрацию ионов марганца (II) по ходу процесса сорбции определяли фотометрическим методом по методике анализа, основанной на окислении его соединений до перманганат-ионов MnO_4^- в кислой среде персульфатом аммония на фотоколориметре КФК-3 (Загорский оптико-механический завод, Россия) в присутствии в качестве катализатора ионов серебра [19]. Периодически устанавливали содержание марганца в сорбенте. При этом высушенный материал подвергали разложению при кипячении в смеси концентрированных азотной и серной кислот. Количественное содержание марганца определяли после

полного разложения образца. Дополнительно выполняли контроль результатов атомно-абсорбционным анализом по стандартной методике [20]. Правильность результатов оценивали при помощи статистических методов и методики сравнительной оценки данных [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

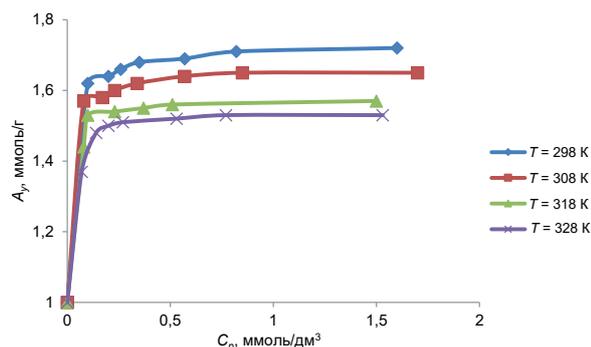
Государственные доклады о состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области за 2020 и 2021 гг. показывают, что целых шесть административных регионов области содержат марганец в качестве приоритетного загрязнителя водной среды^{1,2}. При попадании в почву марганец подвергается биологическому восстановлению или окислению в соединения с промежуточными степенями окисления металла +2 и +4. Конечный результат зависит от значения рН среды, температуры, аэрации почвы, и затем он попадает в воду. Для повышения потребительских качеств природной воды необходима разработка приемов и методов очистки данных соединений и доведения их до кондиционного состояния, одним из вариантов которого может быть корректировка содержания марганца с помощью адсорбционной технологии.

Количество A_y ионов марганца (II), адсорбирующихся на углеродном сорбенте, определяли по уравнению (1):

$$A_y = (C_{\text{и}} - C_{\text{р}}) \times V_{\text{р-ра}}/m, \quad (1)$$

где $C_{\text{и}}$ – концентрация катионов марганца (II) в исходном растворе, ммоль/дм³; $C_{\text{р}}$ – равновесное содержание катионов в растворах после процесса адсорбции, ммоль/дм³; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, дм³; m – навеска сорбента, применяемого для процесса адсорбции, г.

При изучении адсорбционного процесса установлено, что извлечение ионов марганца (II) существенно зависит от кислотности среды. Наибольшая величина адсорбции катионов марганца(II) наблюдается в слабощелочной среде при рН = 7,5. Кинетические исследования показали, что адсорбционное взаимодействие в системе металлосодержащий раствор – углеродный сорбент протекает достаточно интенсивно и равновесие устанавливается за 45 мин. При исходной концентрации металла 0,18–0,27 ммоль/дм³ за 30–45 мин достигается 80–90%-я степень насыщения сорбента. Вероятно, определяющей стадией кинетики процесса адсорбции в изученных условиях является диффузия внутри гранул сорбента, то есть процесс адсорбции реализуется в условиях «гелевой» кинетики и скорость адсорбции тормозится внутридиффузионными процессами [12]. Исследования показали, что взаимодействие может быть описано уравнением псевдопервого порядка. Константу скорости реакции вычисляли с использованием кинетических данных графическим и расчетным способами [20]. Для расчета применили следующее уравнение: $k = u/\Delta C$, где u – скорость изменения концентрации во времени; ΔC – изменение концентрации. Константа скорости сорбции марганца (II) равна 0,067с⁻¹. Функциональная оценка адсорбционного процесса может быть представлена изотермами мономолекулярной адсорбции, которые в целом описываются классическим уравнением Ленгмюра [12]. Полученные изотермы адсорбции ионов марганца (II) (рисунок) можно отнести к изотермам мономолекулярной адсорбции.



Изотермы адсорбции ионов марганца (II) на углеродном сорбенте

Isotherms of sorption of manganese ions (II) on carbon sorbent

Уравнение изотермы Ленгмюра адекватно для описания процесса достижения предельного значения сорбции $A = A_{\infty} K_c \times C / (1 + K_c \times C)$, где A – текущая величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – предельная величина адсорбции, ммоль/г; K_c – константа адсорбционного равновесия; C – концентрация раствора, ммоль/дм³. Известное преобразование уравнения Ленгмюра позволяет получить уравнение прямой линии в координатах $1/A = f(1/C): 1/A = 1/A_{\infty} + (1/A_{\infty} K_c) \times 1/C$, с помощью которого графическим способом вычисляются характеристические постоянные A_{∞} и K_c . Численные значения их следующие: $A_{\infty} = 1,68$ ммоль/г, $K_c = 0,979 \times 10^3$ при температуре 298 К. Энергию Гиббса определяли по формуле $\Delta G = -RT \ln K_c$, где ΔG – энергия Гиббса; R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура реакционной среды; K_c – константа равновесия. Энергия Гиббса при 298 К равна -7,41 кДж/моль. Изучение процесса при повышенных температурах 308, 318 и 328 К указывает на его экзотермический характер. Величина предельной адсорбции при нагревании снижается.

Наиболее вероятно, что адсорбционная способность амфотерного углеродного сорбента, использованного в работе, объясняется тем, что на поверхности пор присутствуют активные центры, определяющие его

катионообменные свойства [17]. Извлечение ионов марганца (II) из раствора протекает предпочтительно по ионообменному типу с обменом ионов металла из раствора на протоны в твердой фазе сорбента, о чем свидетельствует понижение равновесного значения pH от 7,5 до 7,1. В этом случае уравнение процесса адсорбции может быть представлено в таком виде:



Осуществляется процесс замещения в гидроксильных группах, закрепленных на углеродной поверхности, с выделением протонов, что и приводит к понижению pH системы при протекании адсорбции. Равновесный процесс адсорбции будет описываться уравнением с константой равновесия:

$$K_c = [R(CO)_nMe] \times [H^+]^n / [Me^{n+}] \times [R(COH)_n] \quad (3)$$

Учитывая, что концентрации $[R(CO)_nMe]$ и $[R(COH)_n]$ в уравнении (3) должны быть приняты за константы, можно заключить: кроме температуры процесс адсорбции в основном зависит от концентрации ионов металла в растворе и кислотности среды, что и наблюдается на практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование углеродных сорбентов для извлечения марганца из водных растворов показало, что максимальная адсорбция катионов марганца (II) наблюдается в слабощелочной среде при pH 7,5. Константа скорости адсорбции марганца (II) составила $0,067 \text{ с}^{-1}$. Изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра. Характеристические константы уравнения сорбционного процесса $A_{\infty} = 1,68$ ммоль/г и $0,979 \times 10^3$ при температуре 298 К. Энергия Гиббса при 298 К составляет -7,41 кДж/моль. Проведение процесса при повышенных температурах 308, 318 и 328 К указывает на его возможный экзотермический характер. Величина предельной адсорбции при нагревании снижается. Понижение общей кислотности равновесной системы после адсорбции позволяет предположить, что адсорбционное выделение ионов марганца (II) из раствора идет предпочтительно по ионообменному типу.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Янин Е.П., Кузьмич В.Н., Иваницкий О.М. Региональная природная неоднородность химического состава поверхностных вод суши и необходимость ее учета при оценках их экологического состояния и интенсивности техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2016. N 6. С. 3–72. EDN: WBALCN.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основные закономерности геохимии марганца. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2013. 40 с.
3. Khabaz-Saberi H., Rengel Z., Wilson R., Setter T.L. Variation of tolerance to manganese toxicity in Australian hexaploid wheat // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 2010. Vol. 173, no. 1. P. 103–112. DOI: 10.1002/jpln.200900063.
4. Трубочева Л.В., Лоханина С.Ю., Леонтьева А.Н. Определение содержания ионов марганца в образце для контроля состава природных вод // Вестник Удмуртского университета. Серия физика и химия. 2011. N 2. С. 80–86. EDN: OESQST.
5. Левина Э.Н. Общая токсикология металлов. Л.: Медицина, 1972. 184 с.
6. Pankau C., Nadolski J., Tanner H., Cryer C., Di Girolamo J., Haddad C., et al. Examining the effect of manganese on physiological processes: invertebrate models // Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology. 2022. Vol. 251. P. 109209. DOI: 10.1016/j.cbpc.2021.109209.
7. Мазунина Д.Л. Негативные эффекты марганца при хроническом поступлении в организм с питьевой водой // Экология человека. 2015. N 3. С. 25–31. EDN: TMITFB.
8. Williams M., Todd G.D., Roney N., Crawford J., Coles C., McClure P.R., et al. Toxicological profile for manganese. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012. 506 p.

9. Дударев В.И., Минаева Л.А., Филатова Е.Г. Аналитический обзор методов очистки природных и технологических вод от марганца: монография. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. 124 с.

10. Краснова Т.А., Беляева Е.Е., Беляева О.В., Гора Н.В., Иванова Л.А. Использование углеродных сорбентов для удаления марганца из водных сред // Водоснабжение и санитарная техника. 2022. N 7. С. 18–24. DOI: 10.35776/VST.2022.07.03. EDN: OPPBQZ.

11. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.

12. Синтез, свойства и применение углеродных адсорбентов: кол. монография / под ред. А.А. Фомкина. М.: ИД «Граница», 2021. 312 с.

13. Rachel N.Y., Nsami N.Ju., Placide B.B., Daouda K., Abega A.V., Benadette T.M., et al. Adsorption of manganese (II) ions from aqueous solutions onto granular activated carbon (GAC) and modified activated carbon (MAC) // International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology. 2015. Vol. 2, no. 8. P. 606-614.

14. Chowdhury Z.Z., Zain S.M., Rashid A.K., Rafiu R.F., Khalid K. Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn (II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon // Journal of Chemistry. 2013. P. 959761. DOI: 10.1155/2013/959761.

15. Ястребов К.Л., Дружинина Т.Я., Надршин В.В.,

Карлина А.И. Подготовка и очистка природных и сточных вод: монография. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. 564 с. EDN: TJNFUX.

16. Калюкова Е.Н., Письменко В.Т., Иванская Н.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. N 2. С. 194–200. EDN: MUEQJ.

17. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. N 3. С. 350–356. EDN: NWGXVT.

18. Холмейдик А.Н., Земнухова Л.А. Удаление ионов марганца из водных растворов сорбентами на основе рисовой шелухи // Экология и промышленность России. 2011. N 11. С. 34–35. EDN: OJMGLH.

19. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.

20. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. 219 с.

21. Марочкина В.В., Буева Е.И., Кулагина Е.С. Сравнительный анализ методик определения хрома, ванадия, меди, никеля, марганца в сталях и чугунах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. N 2-2. С. 57–64. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-57-64. EDN: SUQAWB.

REFERENCES

1. Yanin E.P., Kuz'mich V.N., Ivanitskii O.M. Regional natural heterogeneity of the chemical composition of surface water and the need to take it into account when assessing their ecological state and intensity of technogenic pollution. *Problemy okruzhayushchei sredy i prirodnykh resursov*. 2016;6:3-72. (In Russian). EDN: WBALCN.

2. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Basic regularities of manganese geochemistry*. Syktyvkar: Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; 2013, 40 p. (In Russian).

3. Khabaz-Saberi H., Rengel Z., Wilson R., Setter T.L. Variation of tolerance to manganese toxicity in Australian hexaploid wheat. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2010;173(1):103-112. DOI: 10.1002/jpln.200900063.

4. Trubacheva L.V., Lohanina S.Yu., Leontyeva A.N. Analysis of the concentration of Mn-ions in a sample to control chemical composition of natural water resources. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya fizika i khimiya*. 2011;2:80-86. (In Russian). EDN: OESQST.

5. Levina E.N. *General toxicology of metals*. Leningrad: Meditsina; 1972, 184 p. (In Russian).

6. Pankau C., Nadolski J., Tanner H., Cryer C., Di Girolamo J., Haddad C., et al. Examining the effect of manganese on physiological processes: invertebrate models. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. 2022;251:109209 DOI: 10.1016/j.cbpc.2021.109209.

7. Mazunina D.L. Manganese negative effects in body chronic intake with drinking water. *Ekologiya cheloveka = Human Ecology*. 2015;3:25-31. (In Russian). EDN: TMITFB.

8. Williams M., Todd G.D., Roney N., Crawford J., Coles C., McClure P.R., et al. *Toxicological profile for manganese*. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 2012, 506 p.

9. Dudarev V.I., Minaeva L.A., Filatova E.G. *Analytical review of methods for cleaning natural and technological waters from manganese*. Irkutsk: Irkutsk State Technical University; 2013, 124 p. (In Russian).

10. Krasnova T., Belyaeva E., Belyaeva O., Gora N., Ivanova L. The use of carbon sorbents to remove manganese from aqueous media. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika = Water Supply and Sanitary Technique*. 2022;7:18-24. (In Russian). DOI: 10.35776/VST.2022.07.03. EDN: OPPBQZ.

11. Smirnov A.D. *Sorption water purification*. Leningrad: Khimiya; 1982, 168 p. (In Russian).

12. A.A. Fomkin *Synthesis, properties and application of carbon adsorbents*. Moscow: Granitsa; 2021, 312 p. (In Russian).

13. Rachel N.Y., Nsami N.Ju., Placide B.B., Daouda K., Abega A.V., Benadette T.M., et al. Adsorption of manganese (II) ions from aqueous solutions onto granular activated carbon (GAC) and modified activated carbon (MAC). *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*. 2015;2(8):606-614.

14. Chowdhury Z.Z., Zain S.M., Rashid A.K., Rafiu R.F., Khalid K. Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn (II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon. *Journal of Chemistry*. 2013;959761. DOI: 10.1155/2013/959761.

15. Yastrebov K.L., Druzhinina T.Ya., Nadrshin V.V., Karlina A.I. *Preparation and purification of natural and waste waters*. Irkutsk State Technical University; 2014, 564 p. (In Russian). EDN: TJNFUX.

16. Kaljukova E.N., Pismenko V.T., Ivanskaya N.N. Adsorption of manganese and iron cations by natural sorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2010;10(2):194-200. (In Russian). EDN: MUEQJ.

17. Gimaeva A.R., Valinurova E.R., Igdavletova D.K., Kudasheva F.Ch. Sorption of heavy metals ions from water by the activated carbon adsorbents. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2011;11(3):350-356. (In Russian). EDN: NWGXVT.

18. Kholomeydyk A.N., Zemnoukhova L.A. Removal of manganese ions from water solutions by sorbents based on rice husk. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2011;11:34-35. (In Russian). EDN: OJMGLH.

19. Marchenko Z. *Photometric determination of elements*. Moscow: Mir; 1971, 502 p. (In Russian).

20. Lavrukina A.K., Yukina L.V. *Analytical chemistry of manganese*. Moscow: Nauka; 1974, 219 p. (In Russian).

21. Marochkina V.V., Bueva E.I., Kulagina E.S. Comparative analysis of methods for the determination of chromium, vanadium, copper, nickel, and manganese in steel and cast iron by flame atomic absorption spectrometry. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2023;89(2-2):57-64. (In Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-57-64. EDN: SUQAWB.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дударев Владимир Иванович,

д.т.н., профессор,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
✉ vdudarev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2378-7574>

Минаева Людмила Анатольевна,

учитель физики,
Средняя общеобразовательная школа № 5,
665452, г. Усолье-Сибирское, пр. Космонавтов, 1,
Российская Федерация,
llyda@yandex.ru

Вклад авторов

В.И. Дудаев, Л.А. Минаева выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и подготовили рукопись.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 28.06.2023.
Одобрена после рецензирования 25.12.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir I. Dudarev,

Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
✉ vdudarev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2378-7574>

Ludmila A. Minaeva,

School Teacher,
Secondary School no. 5,
1, Kosmonavtov Ave, Usolye-Sibirskoye, 665452,
Russian Federation,
llyda@yandex.ru

Contribution of the authors

Vladimir I. Dudarev, Ludmila A. Minaeva carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 28.06.2023.
Approved after reviewing 25.12.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Обзорная статья
УДК 60.606:62.09.39
EDN: LQHTED
DOI: 10.21285/achb.905



Каротиноиды: обзор основных биотехнологических способов и условий получения

В.В. Ядерец✉, Н.В. Карпова, Е.В. Глаголева,
К.С. Петрова, А.С. Шibaева, В.В. Джавахия

Российский биотехнологический университет, г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. Каротиноиды представляют собой группу изопреноидных пигментов, обладающих высокой биологической активностью, не ограниченной провитаминными свойствами. Благодаря способности участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, каротины все чаще рассматриваются в качестве перспективных соединений в системах профилактики и коррекции сердечно-сосудистых и нейродегенеративных нарушений, онкологии и других заболеваний. Каротиноиды широко используются при изготовлении пищевых добавок и красителей, кормов для аквакультуры, сельскохозяйственных животных и птиц, а также в нутрицевтике и косметике. При составлении оптимальных рационов кормления отдельно рассматривается питательность по витамину А, поскольку данный витамин является жизненно необходимым для нормального роста, развития, поддержания и воспроизводства. Основным предшественником витамина А является β -каротин, поступающий в организм исключительно с растительными кормами. Однако содержащийся в растительном сырье каротин является неустойчивым соединением, в связи с чем становится актуальным использование кормовых добавок, содержащих в своем составе в числе прочего и β -каротин. В промышленности каротиноиды получают путем или химического, или биологического синтеза. При этом большую часть – 80–90% каротиноидов – получают путем именно химического синтеза. В то же время запрос общества на экологизацию производства диктует необходимость поиска альтернативных путей получения каротиноидов. В данной статье представлен обзор основных биотехнологических способов получения каротинов с использованием ряда микроорганизмов, включая микроводоросли, бактерии и грибы, а также проанализировано влияние условий культивирования на выход целевых пигментов.

Ключевые слова: каротиноиды, микроорганизмы, биосинтез, биотехнологический способ получения, условия культивирования

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 123012000071-1).

Для цитирования: Ядерец В.В., Карпова Н.В., Глаголева Е.В., Петрова К.С., Шibaева А.С., Джавахия В.В. Каротиноиды: обзор основных биотехнологических способов и условий получения // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 41–54. DOI: 10.21285/achb.905. EDN: LQHTED.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Review article

Carotenoids: Overview of the main methods and conditions of their preparation

Vera V. Yaderets✉, Natalya V. Karpova, Elena V. Glagoleva,
Kseniya S. Petrova, Alexandra S. Shibaeva, Vahtang V. Dzhevakhia

Russian Biotechnological University, Moscow, Russian Federation

Abstract. Carotenoids represent a group of isoprenoid pigments whose high biological activity is not limited to their provitamin properties. Due to their ability to participate in redox reactions, carotenes are increasingly considered as promising compounds in the prevention and correction of cardiovascular and neurodegenerative disorders, as well as in oncology and the treatment of various other diseases. Carotenoids are widely used in the manufacture

© Ядерец В.В., Карпова Н.В., Глаголева Е.В., Петрова К.С., Шibaева А.С., Джавахия В.В., 2024

of food additives and dyes, feed for aquaculture, farm animals and poultry, as well as in so-called nutraceuticals and cosmetics. When formulating optimal feeding rations, vitamin A nutrition is often considered separately due to its vital role in normal growth, development, maintenance and reproduction. The main precursor of vitamin A is β -carotene, which naturally enters the body exclusively via vegetable-based provender. However, since the carotene contained in plant raw materials is an unstable compound, the use of feed additives containing β -carotene becomes relevant. In industry, carotenoids can be produced either by chemical or biological synthesis. However, the majority of carotenoids – 80–90% – are obtained by chemical synthesis. At the same time, public demand for sustainable production dictates the need to find alternative approaches for obtaining this valuable commodity. The article provides an overview of the main biotechnological methods for the production of carotenes using various microorganisms, including microalgae, bacteria and fungi, as well as analysing the effect of culture conditions on the yield of target pigments.

Keywords: carotenoids, microorganisms, biosynthesis, biotechnological production methods, culture conditions

Funding. The Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation supported the research (theme no. 123012000071-1).

For citation: Yaderets V.V., Karpova N.V., Glagoleva E.V., Petrova K.S., Shibaeva A.S., Dzhavakhiya V.V. Carotenoids: Overview of the main methods and conditions of their preparation. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):41-54. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.905. EDN: LQHTED.

ВВЕДЕНИЕ

Каротиноиды (от лат. *carota* – морковь и греч. *eidos* – вид) представляют собой группу органических окрашенных пигментов, синтезируемых высшими растениями, водорослями, фототрофными бактериями, а также некоторыми мицелиальными грибами и дрожжами [1–3]. Животные, в свою очередь, не способны синтезировать каротиноиды *de novo*. Каротиноиды представляют собой самую многочисленную группу органических пигментов. Так, к 2018 году получены данные о структуре 850 каротиноидов [2], а к 2021 году определена структура 1158 представителей данной группы соединений, синтезируемых более чем 691 видом организмов [4]. По химическому строению каротиноиды являются терпеноидами, чей углеродный скелет построен из восьми C_5 -изопреновых единиц изопентилдифосфата. В связи с этим каротиноиды также называют C_{40} -изопреноидами [2, 5]. Кроме того, исследования ряда природных источников позволили идентифицировать каротины, состоящие из 45–50 атомов углерода. Данные соединения, выделенные в основном из нефотосинтезирующих микроорганизмов, получили название C_{50} -каротиноиды, или высшие каротиноиды. Каротиноиды, включающие менее 40 атомов углерода, получили название апокаротиноиды [2, 6].

В микробных или растительных клетках каротиноиды могут как находиться в свободной форме, так и образовывать гликозиды, каротино-белковые комплексы или эфиры с длинноцепочечными жирными кислотами.

Существует несколько способов классификации каротиноидов. Наиболее известный из них основан на разделении данной группы соединений на каротины, содержащие только углерод и водород (рис. 1), и ксантофиллы, другими словами, гидроксикаротиноиды, в структуры которых включен атом кислорода (рис. 2) [2]. В молекулах каротинов встречаются семь разных концевых групп, и каждая такая группа обозначается отдельной греческой буквой (β , γ , ϵ , χ , κ , ϕ , ψ) [5].

Цвет каротиноидов и его интенсивность также обусловлены числом сопряженных двойных связей [3, 5]. Так, например, алифатические полиены, содержащие до пяти двойных связей, характеризуются отсутствием цвета. К таким каротиноидам относятся фитоен и фито-

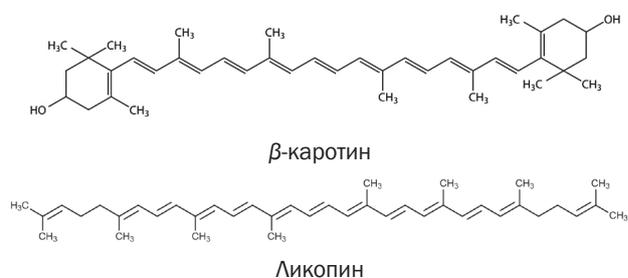


Рис. 1. Структура β -каротина и ликопина

Fig. 1. Structure of β -carotene and lycopene

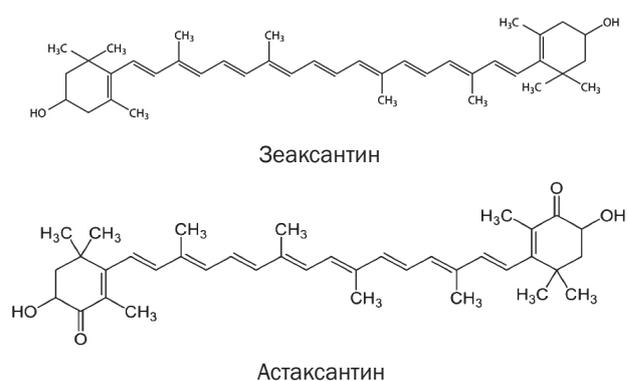


Рис. 2. Структура зеаксантина и астаксантина

Fig. 2. Structure of zeaxanthin and astaxanthin

флуен, содержащиеся в бананах, яблоках, абрикосах, авокадо и некоторых цитрусовых. Ликопин и астаксантин, имеющие одиннадцать и тринадцать сопряженных двойных связей соответственно, в свою очередь, имеют красный цвет [3].

Высокая биологическая активность каротиноидов, не ограниченная провитаминными свойствами, обуславливает не ослабевающий интерес исследователей со всего мира к данной группе соединений и поиску эффективных способов их получения. Об этом можно судить по достаточно большому количеству научно-

исследовательских и обзорных статей, представленных в известных англоязычных научных поисковых системах. В русскоязычном сегменте научных публикаций обзоры, содержащие актуальные и обобщенные данные о способах и методах получения каротиноидов, отсутствуют. В связи с этим цель проведенной работы состояла в систематизации и обобщении имеющихся данных об основных продуцентах и способах получения каротиноидов, их преимуществах и недостатках. Несомненно, представленный обзор будет полезен для российских ученых, работающих в данном направлении науки.

ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРОТИНОИДОВ

Получение каротиноидов в промышленных масштабах может осуществляться несколькими способами.

Первый из них представляет собой химический синтез. В частности, таким образом производятся астаксантин, кантаксантин и β -каротин [7, 8].

Второй способ основан на получении каротиноидов из природных источников – растений и водорослей – путем экстракции [9]. Так, например, основными источниками фукоксантина являются бурые водоросли *Laminaria japonica*, *Undaria pinnatifida*, *Hizikia usiformis*, *Sargassum* spp. и *Fucus* spp. Астаксантин получают из микроводорослей *Haematococcus pluvialis*, *Chlorella zofingiensis* и *Chlorococccum* sp. Лютеин и зеаксантин – из микроводорослей *Scenedesmus* spp., *Chlorella* spp. и *Spirulina* spp., а также красных водорослей *Rhodophyta* spp. [10, 11].

Наконец, третий способ получения каротиноидов – биосинтетический. Он основан на использовании

различных микробных культур – грибов, дрожжей и бактерий, а также вышеупомянутых микроводорослей.

Биотехнологическое производство каротиноидов с использованием штаммов нитчатых грибов и дрожжей. Несмотря на то что грибы не относятся к фотоавтотрофным организмам (таким, как растения и водоросли), некоторые их виды способны синтезировать и накапливать разнообразные каротиноиды, играющие роль антиоксидантов, а также (в случае некоторых грибов) способствующие процессам, связанным с половым размножением [12]. Основные промышленно важные каротиноиды, синтезируемые грибами, включают β -каротин, ликопин, кантаксантин, криптоксантин и астаксантин. Вещества этой группы могут обнаруживаться в грибах, формирующих плодовые тела. Так, например, кантаксантин был впервые обнаружен в съедобных лисичках *Cantharellus cinnabarinus*, давших название этому каротиноиду [13]. Однако в целом для биотехнологического производства большее значение имеют продуценты, относящиеся к нитчатым грибам и дрожжам. Наиболее известными продуцентами каротиноидов в данной группе грибов являются представители родов *Rhodotorula*, *Rhodospiridium*, *Sporidiobolus*, *Sporobolomyces*, *Xanthophyllomyces/Phaffia* (табл. 1).

Rhodotorula spp. – это наиболее распространенный вид дрожжей, синтезирующих каротиноиды. Основными видами продуцируемых промышленно важных каротиноидов являются β -каротин, астаксантин и ликопин; помимо этого, ряд штаммов синтезирует также торулен и торулархондин. Продуктивность штаммов по общему содержанию каротиноидов в среднем может составлять 1–1,84 мг/л и достигать 1500 мкг/г сухого веса (см. табл. 1). В то же время содержание промышленно

Таблица 1. Примеры промышленно важных штаммов дрожжевых грибов – продуцентов каротиноидов

Table 1. Examples of industrially important strains of yeast fungi – producers of carotenoids

Штамм	Каротиноид	Продуктивность	Литература
<i>Rhodotorula minuta</i> URM6693	β -Каротин	1,021 мг/л (24 ч)	[14]
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i> F-1	β -Каротин	115,1 мкг/г	[15]
<i>Rhodotorula mucilaginosa</i> B3	Ликопин, β -каротин, астаксантин	0,7 мг/л (ликопин), 0,4 мг/л (β -каротин), 0,03 мг/л (астаксантин)	[16]
<i>Rhodotorula glutinis</i> ВКПМ V-2210	Общие каротиноиды	1500 мкг/г (глубинное культивирование)	[17]
<i>Rhodospiridium toruloides</i> NRRL Y-1091	γ -Каротин, β -каротин	14,9 мг/л (γ -каротин), 0,7 мг/л (β -каротин)	[18]
<i>Rhodospiridium toruloides</i> M18 (мутант)	β -Каротин	285,5 мг/л	[19]
<i>Rhodospiridium toruloides</i> A1-20 (трансформант)	β -Каротин	419,5 мкг/г сухого веса	[20]
<i>Sporidiobolus pararoseus</i> KM281507	β -Каротин	54,43 мг/л	[21]
		109,75 мг/л	[22]
<i>Sporobolomyces ruberrimus</i> H110	β -Каротин	30 мг/г сухого веса	[23]
<i>Xanthophyllomyces dendrorhous</i> VKPM Y2476	Астаксантин	420 мг/л или 4,7 мг/г (колбы), 4,1 мг/г (ферментер)	[24]
<i>Xanthophyllomyces dendrorhous</i> AXJ20-crtYB-asy-HMG-crtE-asy	Астаксантин	8,51 мг/г	[25]
<i>Phaffia rhodozyma</i> JMU-MVPI14	Астаксантин	22,4 мг/г	[26]

важных каротиноидов может значительно варьировать в зависимости от сред и условий культивирования [14, 16, 17]. Преимуществом использования представителей данного рода, а также родов *Rhodospiridium* и *Sporobolomyces* является возможность их культивирования на отходах от агропромышленного производства, таких как кукурузный сироп, пшеничные и рисовые отруби, силос, сыворотка, жмых сахарного тростника, глицерин и т.п. [18].

Как и виды *Rhodotorula*, дрожжи вида *Rhodospiridium* представляют интерес для промышленного производства каротиноидов в связи с гибкой адаптацией к различным субстратам [27]. Кроме того, они обеспечивают достаточно высокий выход целевых веществ. Так, например, в исследовании Чжицзя Лю с соавторами [18] выход γ - и β -каротина у штамма *R. toruloides* NRRL Y-1091 составил 14,9 и 0,7 мг/л соответственно (см. табл. 1). Применение методов мутагенеза и трансформации позволяет заметно повысить продуктивность штаммов этого вида. Так, продукция β -каротина мутантным штаммом *R. toruloides* M18 достигла 285,5 мг/л, а трансформированного штамма *R. toruloides* A1-20 – 419,5 мкг/г сухого веса [19, 20].

Sporidiobolus и *Sporobolomyces* sp. представляют собой еще одну группу красных дрожжей, характеризующуюся высоким накоплением β -каротина, торулена и торулархордина. Максимальный выход β -каротина отмечается у представителей рода *Sporidiobolus* [28]. Так, например, выход β -каротина у штамма *Sporidiobolus pararoseus* KM281507 в среде, содержащей глицерин и оливковое масло, составил 54,43 мг/л [21], а ферментация в эрлифтном биореакторе повысила это значение до 109,75 мг/л [22].

Представители рода красных дрожжей *Xanthophyllomyces dendrorhous* и *Phaffia rhodozyma* (анаморфная форма – *Phaffia rhodozyma*, телеоморфная форма – *Xanthophyllomyces dendrorhous*) известны как основные продуценты астаксантина [29]. Продуктивность различных штаммов этого вида по астаксантину варьирует в широких пределах. Для штаммов дикого типа она обычно невысока и составляет 200–400 мкг сухого веса [30]. Использование классического рандомного мутагенеза

и оптимизация условий культивирования позволяют повысить продуктивность мутантных штаммов до 4,7 мг/г [24] и даже 6,01 мг/г [31]. Генетическое моделирование штамма-сверхпродуцента *X. dendrorhous* AXJ20 путем увеличения числа копий гена *crtYb* до семи позволило добиться повышения продуктивности до 8,51 мг/г [25]. Добавление в среду культивирования некоторых препаратов, таких как пенициллин, этанол, триклозан и флуконазол, ингибирующих конкурирующие метаболические пути (биосинтез эргостерола и жирных кислот), позволяет добиться существенного прироста продукции астаксантина [26].

В настоящее время в микробиологическом производстве биологически активных веществ активно применяются генетически модифицированные дрожжевые культуры. Поскольку ряд таких культур не относится к природным продуцентам каротиноидов, но обладает теми или иными преимуществами в отношении процессов культивирования или выделения целевых веществ, были предприняты попытки их генетической трансформации с целью получения удобных продуцентов коммерчески важных каротиноидов. Так, например, дрожжевой грибок *Yarrowia lipolytica* интересен для производства тем, что формирует внутри клеток крупные жировые капли, что, в свою очередь, способствует повышенному накоплению жирорастворимых метаболитов. Существует ряд публикаций, описывающих получение штаммов-трансформантов этого грибка, способных производить каротиноиды [32, 33].

Нитчатые грибы – продуценты каротиноидов. Нитчатые грибы, способные продуцировать коммерчески важные каротиноиды β -каротин, астаксантин и ликопин и перспективные для промышленного применения, представлены в табл. 2.

Blakeslea trispora представляет несомненный интерес как продуцент для промышленного производства β -каротина, поскольку β -каротин, полученный именно из этого гриба, был впервые зарегистрирован в Евросоюзе в качестве пищевого красителя. Интересно, что этот вид способен обеспечивать эффективный и высокопроизводительный синтез β -каротина (за счет снижения доли прочих каротиноидов) в случае

Таблица 2. Примеры промышленно важных нитчатых грибов – продуцентов каротиноидов

Table 2. Examples of industrially important filamentous fungi – producers of carotenoids

Штамм	Каротиноид	Продуктивность	Литература
<i>Blakeslea trispora</i> ATCC 14271 + ATCC 14272	β -Каротин, γ -каротин, ликопин	61,2–64,1 мг/л или 3,53 мг/г (β -каротин), 7,64 мг/л (γ -каротин), 7,81 мг/л (ликопин)	[34]
	β -Каротин	1.357 г/л	[35]
	β -Каротин, ликопин	92,4 мг/г (β -каротин), 83,2 мг/г (ликопин)	[36]
<i>Neurospora crassa</i> 3.1608	Ликопин	3,51 мг/л	[37]
<i>Neurospora intermedia</i> CBS 131.92	β -Каротин	1,4 мг/г	[38]
<i>Mucor circinelloides</i> MU218 (мутант)	β -Каротин	4 мг/г	[39]
<i>Mucor circinelloides</i> f. <i>circinelloides</i>	Астаксантин	150 мкг/г	[40]

совместного культивирования штаммов с (+) и (-) типами спаривания [41].

К роду нитчатых грибов *Neurospora* sp. принадлежит несколько видов, способных вырабатывать каротиноиды, в частности *N. crassa*, синтезирующий нейроспораксантин, ликопин, а также γ -каротин. Этот гриб характеризуется такими положительными свойствами, как быстрый рост и полное отсутствие каких-либо токсичных метаболитов. Интересным для биотехнологической промышленности свойством этого гриба является его способность расти на целлюлозосодержащих субстратах ввиду наличия целлюлозоразлагающих ферментов. В то же время следует отметить, что основным каротиноидом, синтезируемым данным грибом, является нейроспораксантин, а продукция каротиноидов в целом остается на довольно низком уровне [37].

Биотехнологическое производство каротиноидов с использованием бактерий. Бактерии представляют собой еще один возможный тип продуцентов, удобный для микробиологического производства каротиноидов, поскольку эти микроорганизмы широко используются в промышленном производстве различных биологических веществ и отличаются коротким жизненным циклом. Кроме того, экстракция пигментов из бактериальных клеток оказывается проще, чем в случае микроводорослей, грибов и дрожжей, характеризующихся более толстыми клеточными стенками [42]. В случае каротиноидов продуцентами могут служить как пигментированные бактерии, естественным образом вырабатывающие этот тип веществ, так и генетически модифицированные бактерии, изначально не синтезирующие пигменты. Следует отметить, что генетическая модификация прокариотических микроорганизмов также отличается меньшей сложностью, чем в случае эукариот, что обеспечивает дополнительное преимущество использования бактерий для получения высокоактивных продуцентов каротиноидов [42].

Примеры пигментированных бактерий – естественных продуцентов каротиноидов приведены в табл. 3.

Биосинтез каротиноидов в цианобактериях изучен достаточно хорошо. Помимо известных каротиноидов (β -каротин, зеаксантин и эхиноенон), этот тип бактерий синтезирует специфические для них соединения, такие как миксоксантофилл, а также пигментиро-

ванные белки, играющие, наряду с каротиноидами, защитную роль.

Среди видов, изучаемых в качестве возможных продуцентов каротиноидов, можно выделить *Arthrospira platensis*, *Cyanobium* sp., *Synechococcus* sp. и *Cyanobacterium aponinum*. Более полную информацию о цианобактериях – продуцентах каротиноидов содержит обзор Фернандо Пажелса с соавторами [1]. К настоящему времени вопрос о целесообразности их использования в производстве остается открытым, так как продуктивность цианобактерий существенно уступает таковой микроводорослей [1, 43].

Помимо галофилов и цианобактерий каротиноидные пигменты могут синтезировать некоторые морские бактерии, почвенные бактерии, а также бактерии, обнаруживаемые в сточных водах. Продуктивность морских бактерий, как правило, очень низка; так, выход астаксантина при культивировании штамма морской бактерии *Brevundimonas* sp. N-5 составил 0,35 мг/г сухого веса [45]. Несколько более продуктивны почвенные бактерии. Например, почвенная бактерия, *Gordonia alkanivorans* в условиях культивирования на сульфатсодержащей среде с освещением синтезировала лютеин, кантаксантин и астаксантин на уровне суммарно более 2 мг/г сухого веса [47].

Еще одна группа пигментированных бактерий, способных синтезировать каротиноиды, – родококки – представляет собой одну из доминирующих групп микроорганизмов на антропогенно нарушенных территориях. Бактерии характеризуются очень гибким обменом веществ, способны существовать в экстремальных условиях и могут использовать весьма широкий спектр соединений в качестве источников углерода. Согласно существующим данным, продуктивность разных видов *Rhodococcus* относительно невысока. Так, продуктивность штамма *R. aethevorans* N1 по суммарному β -каротину и зеаксантину составила 6,4 мг/г [50]. Культивирование штамма *R. opacus* PD630 на среде с добавлением глицерина обеспечило общий выход каротиноидов на уровне 0,7–0,99 мг/л [49].

Список прочих бактерий, способных синтезировать каротиноиды, достаточно широк и включает в себя, в частности, *Bradyrhizobium* sp. (1,3 мг/г кантаксантина), *Flavobacterium* sp. (500 мг/л зеаксантина),

Таблица 3. Примеры пигментированных бактерий – продуцентов каротиноидов

Table 3. Examples of pigmented carotenoid-producing bacteria

Штамм	Каротиноид	Продуктивность	Литература
<i>Arthrospira platensis</i>	Общие каротиноиды	45,4 мг/г	[43]
<i>Cyanobacterium aponinum</i>	β -Каротин, зеаксантин	4,03 мг/г (β -каротин), 3,17 мг/г (зеаксантин)	[44]
<i>Brevundimonas</i> sp. N-5	Астаксантин	0,35 мг/г (85% от общего содержания каротиноидов)	[45]
<i>Dietzia natronolimnaea</i> HS-1	Ликопин	8,26 мг/л	[46]
<i>Gordonia alkanivorans</i> 1B	Лютеин, кантаксантин, астаксантин	2,015 мг/г (60% от общего количества каротиноидов)	[47]
<i>Bacillus clausii</i> XJU-3	β -каротин	35,7 мг/г	[48]
<i>Rhodococcus pacus</i> PD630	Общие каротиноиды	0,99 мг/л (один цикл), 0,7 мг/л (культивирование с подпиткой)	[49]
<i>Rhodococcus aetherivorans</i> N1	β -каротин, зеаксантин	6,4 мг/г	[50]

Sphingobacterium multivorum (10,6 мг/л зеаксантина), *Sphingomonas paucimobilis* (4,5 мг/г β -каротина), *Paracoccus* sp. (0,4 мг/г астаксантина) и пр. [51, 52].

К настоящему времени проведено довольно много исследований, связанных с модификацией бактерий методами метаболической инженерии для увеличения продукции каротиноидов. Примеры генетической модификации бактерий с целью получения продуцентов тех или иных каротиноидов приведены в табл. 4. Основная часть этих работ связана с *Escherichia coli*, традиционно используемыми в генетической инженерии. В качестве синтезируемых каротиноидов могут выступать ликопин, β -каротин, зеаксантин. Результирующая активность модифицированных штаммов достигает достаточно высоких значений. Так, продукция ликопина модифицированными штаммами *E. coli* варьирует в пределах 224–1500 мг/л (34–35 мг/г), β -каротина – 2100–3200 мг/л (~60 мг/г), астаксантина – до 320 мг/л (15 мг/г), зеаксантина – до 11,9 мг/г; кроме того, в нескольких случаях сообщается о получении модифицированных штаммов *E. coli*, способных производить ретинол в количестве до 76 и до 10 мг/г [37, 53].

Помимо *E. coli* существует информация о полученных высокопродуктивных модифицированных штаммов экстремофильных бактерий *Deinococcus radiodurans* и *Halomonas elongata*, а также фотосинтетической бактерии *Rhodobacter spheroides* [56].

Влияние условий роста микроорганизмов на скорость накопления каротиноидов. Согласно ряду публикаций, большое значение для увеличения продукции каротиноидов микроорганизмами играет оптимизация среды и условий культивирования, а также в некоторых случаях культивирование в стрессовых условиях и использование веществ, дополнительно активирующих их биосинтез.

Так, например, для *B. trispora* (АТСС 14271 и АТСС 14272) была показана зависимость выхода каротиноидов от таких условий культивирования, как скорость перемешивания и степень аэрации [35, 41]. Добавление в среду культивирования этого гриба ингибиторов конкурентных метаболических путей, например ингибитора циклазы, обеспечивало повышение выхода ликопина и β -каротина в 315,8 и 5,9 раза соответственно [36]. Положительное влияние на синтез целевых веществ было

отмечено и для β -иона [35], а также для ряда других веществ, таких как абсцизовая кислота, витамин А, цитрусовые масла, меласса, гераниол [65].

В случае дрожжей к значимым факторам, увеличивающим продуктивность по каротиноидам, можно отнести, помимо оптимизации питательных сред по источникам азота и углерода, изменение условий культивирования. Например, культивирование штамма *Sporidiobolus pararoseus* KM281507 в эрлифтном биореакторе позволило вдвое увеличить выход β -каротина (с 54,43 до 109,75 мг/л) [22], а присутствие 0,75 М NaCl в среде культивирования другого штамма этого вида увеличило выход каротиноидов на 35% [26]. Для дрожжей рода *Rhodothorula* повышение выхода каротиноидов было отмечено в случае использования таких стрессовых факторов, как низкая температура (20 °С), высокая скорость подачи воздуха и высокое гидростатическое давление [66, 67]. Следует отметить, что в некоторых случаях изменение состава питательной среды может также изменить соотношение синтезируемых дрожжами каротиноидов [68].

В случае бактерий, поскольку каротиноиды играют важную роль в защите от стресса, повышение их продукции может быть достигнуто путем модификации среды культивирования, например добавления глицерина в качестве источника углерода, солей железа в качестве кофакторов для ферментов, участвующих в биосинтезе астаксантина, и пр. [42]. Так, использование глицерина в качестве источника углерода положительно влияло на биосинтез каротиноидов у *Rhodococcus oracus* [49]. Этот факт объясняется тем, что глицерин участвует в биосинтезе изопреноидов – предшественников каротиноидов.

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАРОТИНОИДОВ

К настоящему времени большинство коммерческих каротиноидов, производимых на мировом рынке, имеет химическое происхождение. Этому способствуют невысокая стоимость производства, достаточно высокий выход целевых продуктов и отсутствие зависимости продуктивности от сезона. В то же время химический синтез имеет ряд отрицательных свойств. Во-первых,

Таблица 4. Примеры промышленно важных генетически модифицированных штаммов бактерий – продуцентов каротиноидов

Table 4. Examples of industrially important genetically modified strains of carotenoid-producing bacteria

Штамм	Каротиноид	Продуктивность	Литература
<i>Escherichia coli</i> D711	Ликопин	224 мг/л (34,5 мг/г)	[54]
<i>Escherichia coli</i> K12	Ликопин	1350 мг/л (32,1 мг/г)	[55]
<i>Escherichia coli</i> 222	Ликопин	71,3 мг/л (46,1 мг/г)	[53]
<i>Deinococcus radiodurans</i> R1	Ликопин	722,2 мг/л (203,5 мг/г)	[56]
<i>Escherichia coli</i> p15A TM1	β -Каротин	100,3 мг/л (47 мг/г)	[53]
<i>Escherichia coli</i> CAR005	β -Каротин	2100 мг/л (60 мг/г)	[57]
<i>Escherichia coli</i> YJM49	β -Каротин	3200 мг/л	[58]
<i>Halomonas elongata</i> ATCC 33173 ^T	β -Каротин	560 мкг/г сухого веса (0,99 мг/л)	[59]
<i>Rhodobacter spheroides</i> RS-C3	β -Каротин	14,93 мг/г	[60]
<i>Escherichia coli</i> BETA-1	Зеаксантин	11,95 мг/г	[61]
<i>Escherichia coli</i> ZEAX	Зеаксантин	722 мг/л (23,2 мг/г)	[62]
<i>Escherichia coli</i> WLGB-RPP	Астаксантин	385 мг/л (6,98 мг/г)	[63]
<i>Escherichia coli</i> 22	Астаксантин	320 мг/л (14,4 мг/г)	[53]
<i>Escherichia coli</i> pT-DHBSRybbO	Ретинол	76 мг/л (9,8 мг/г)	[64]

химическое производство возможно далеко не для всех каротиноидов. Во-вторых, в процессе производства образуются токсичные побочные продукты и сопутствующие загрязнения окружающей среды. В-третьих, химически синтезированные препараты могут отличаться от природных по изомерному составу и эффективности, а также способствовать возникновению аллергических и иных нежелательных реакций. Например, натуральный астаксантин на 95% состоит из этерифицированной формы, в то время как синтетический астаксантин не этерифицирован; как следствие, натуральный астаксантин в 50 раз более активно нейтрализует синглетный кислород и в 20 раз более эффективен в отношении нейтрализации свободных радикалов [69]. В-четвертых, в технологиях химического синтеза каротиноидов в качестве исходного сырья часто используются нефтепродукты, рост цен на которые, особенно заметный в последний год, может привести к существенному снижению рентабельности производства. Наконец, общемировой тенденцией в течение последних лет становится уверенное предпочтение потребителями натуральных каротиноидов. Все вышесказанное позволяет предположить, что в будущем следует ожидать смещения акцента на производство каротиноидов с использованием натуральных источников.

Технологии производства, связанные с экстракцией каротиноидов из натуральных растительных источников, безусловно, положительно воспринимаются потребителем. Однако стабильность производства в этом случае осложняется сезонностью источников, а также относительно невысоким выходом и необходимостью очистки от множества других метаболитов, что не вполне соответствует требованиям промышленного производства, зачастую весьма трудоемко и требует отведения значительных площадей под посадки целевых растений. Так, например, для производства 20 г кроцетина (апокаротеноида, содержащегося в рыльцах крокуса *Crocus sativus*), необходимо вручную собрать рыльца из 110–170 тысяч цветков растений, посаженных на площади около 400 га [70]. Высокая стоимость и трудозатраты подобного производства делают более предпочтительным микробиологический синтез каротиноидов.

Поскольку каротиноиды активно вовлечены в процессы фотосинтеза, наиболее высокий уровень их синтеза среди микроорганизмов отмечается у микроводорослей. Так, микроводоросль *Dunaliella salina*, один из немногих микроорганизмов, используемых для промышленного производства β -каротина, способна накапливать его в клетках в количестве до 10% от сухого веса, что является абсолютным рекордом среди микроорганизмов [71]. Однако и этот источник каротиноидов не лишен своих технологических недостатков. В случае культивирования продуцента в открытых водоемах рост и продуктивность культуры, а также стоимость конечного продукта в значительной степени зависят от климатических условий (температура, освещение, осадки и пр.), площади водоема, степени автоматизации рабочих процессов, а также всегда существующего риска контаминации.

В отличие от фотоавтотрофных микроорганизмов в нитчатых грибах, дрожжах и бактериях каротиноиды

играют не столь значительную роль, хотя и сохраняют за собой некоторые защитные функции. В связи с этим культуры этих микроорганизмов продуцируют данные соединения в существенно меньших количествах. Тем не менее эти группы продуцентов достаточно активно исследуются с точки зрения возможности их промышленного использования.

Нитчатые грибы как продуценты обладают несколькими привлекательными свойствами. Во-первых, они могут использовать широкий круг субстратов, включая отходы сельскохозяйственного и промышленного производства. Во-вторых, по сравнению с водорослями грибы имеют более короткий производственный цикл. В-третьих, диапазон каротиноидов, которые могут естественным образом производить грибы, весьма широк; кроме того, в процессе ферментации грибы синтезируют также много других побочных продуктов – белков, аминокислот, липидов, которые могут быть использованы для иных целей. Именно к нитчатым грибам относится второй известный продуцент каротиноидов, *B. trispora*, используемый в промышленном производстве. Согласно существующим публикациям, продуктивность этого гриба по β -каротину или ликопину может достигать 8–9% от сухого веса [36], что вполне сравнимо с *D. salina*. Дрожжевые грибы обладают аналогичными нитчатым грибам преимуществами. Кроме того, способность дрожжей расти в средах с высоким содержанием сахара и на глицерине делает их довольно выгодными продуцентами биологически активных соединений. Из недостатков нитчатых грибов и дрожжей следует отметить наличие у них прочной клеточной стенки, усложняющей процесс экстракции конечного продукта.

По сравнению с грибами и дрожжами, бактерии характеризуются аналогичной способностью к росту на самых разных субстратах и синтезу широкого спектра каротиноидов, но также и еще более коротким циклом ферментации, что обеспечивает более быстрое производство каротиноидов. По сравнению с микроводорослями, нитчатыми грибами и дрожжами, имеющими прочную клеточную стенку, экстракция каротиноидов из бактерий представляет собой более простой и менее затратный процесс. В то же время продуктивность бактерий в целом остается на уровне таковой у грибов с дрожжами (менее 1% от сухой массы), хотя в случае цианобактерий, относящихся к фотоавтотрофам, может достигать 4,5% [43].

Следует также отметить, что некоторые дрожжи и бактерии могут подвергаться генетической модификации с целью обеспечения повышенной продукции каротиноидов (см. табл. 4). Однако, несмотря на то, что использование генномодифицированных микроорганизмов позволяет добиться заметного повышения продуктивности и скорости биосинтеза, получение таких продуцентов все еще остается сложной процедурой, а надежность продуцента в дальнейшей перспективе всегда остается под вопросом из-за вероятности утраты новообретенной биологической активности. С этой точки зрения более перспективным представляется повышение продуктивности микроорганизмов методом многоступенчатого мутагенеза с последующим отбором наиболее продуктивных мутантов, широко используемое в промышленной микробиологии и позволяющее значительно повысить активность исходных штаммов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Безусловно, биотехнологическое производство каротиноидов обладает ценными экономическими и экологическими преимуществами по сравнению с методами химического синтеза или экстракцией из растений. Цель представленного обзора заключалась в

обобщении имеющихся данных литературы о биотехнологических процессах получения каротиноидов. Знания об этих процессах будут иметь решающее значение для совершенствования имеющихся и создания новых технологий производства микробных каротиноидов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Pagels F., Vasconcelos V., Guedes A.C. Carotenoids from cyanobacteria: biotechnological potential and optimization strategies // *Biomolecules*. 2021. Vol. 11, no. 5. P. 735. DOI: 10.3390/biom11050735.
2. Maoka T. Carotenoids as natural functional pigments // *Journal of Natural Medicines*. 2020. Vol. 74, no. 1. P. 1–16. DOI: 10.1007/s11418-019-01364-x.
3. Ashokkumar V., Flora G., Sevanan M., Sripriya R., Chen W.H., Park J.-H., et al. Technological advances in the production of carotenoids and their applications – a critical review // *Bioresource Technology*. 2023. Vol. 367. P. 128215. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.128215.
4. Foong L.C., Loh C.W.L., Ng H.S., Lan J.C.-W. Recent development in the production strategies of microbial carotenoids // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2021. Vol. 37, no. 1. P. 12. DOI: 10.1007/s11274-020-02967-3.
5. Novoveská L., Ross M.E., Stanley M.S., Pradelles R., Wasiolek V., Sassi J.-F. Microalgal carotenoids: a review of production, current markets, regulations, and future direction // *Marine Drugs*. 2019. Vol. 17, no. 11. P. 640. DOI: 10.3390/md17110640.
6. Meléndez-Martínez A.J. An overview of carotenoids, apocarotenoids, and vitamin A in agro-food, nutrition, health, and disease // *Molecular Nutrition and Food Research*. 2019. Vol. 63, no. 15. P. 1801045. DOI: 10.1002/mnfr.201801045.
7. Ernst H. Recent advances in industrial carotenoid synthesis // *Pure and Applied Chemistry*. 2002. Vol. 74, no. 11. P. 2213–2226. DOI: 10.1351/pac200274112213.
8. Lim K.C., Yusoff F.M., Shariff M., Kamarudin, M.S. Astaxanthin as feed supplement in aquatic animals // *Reviews in Aquaculture*. 2018. Vol. 10, no. 3. P. 738–773. DOI: 10.1111/raq.12200.
9. Botella-Pavía P., Rodríguez-Concepción M. Carotenoid biotechnology in plants for nutritionally improved foods // *Physiologia Plantarum*. 2006. Vol. 126. P. 369–381. DOI: 10.1111/j.1399-3054.2006.00632.x.
10. Gong M., Bassi A. Carotenoids from microalgae: a review of recent developments // *Biotechnology Advances*. 2016. Vol. 34, no. 8. P. 1396–1412. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.10.005.
11. Rodríguez-Amaya D.B. Update on natural food pigments – a mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains // *Food Research International*. 2019. Vol. 124. P. 200–205. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.05.028.
12. Avalos J., Limón M.C. Biological roles of fungal carotenoids // *Current Genetics*. 2015. Vol. 61. P. 309–324. DOI: 10.1007/s00294-014-0454-x.
13. Haxo F. Carotenoids of the mushroom *Cantharellus cinnabarinus* // *Botanical Gazette*. 1950. Vol. 112, no. 2. P. 228–232.
14. Da Silva S.R.S., Montenegro Stamford T.C., Albuquerque W.W.C., Vidal E.E., Montenegro Stamford T.L. Reutilization of residual glycerin for the produce β -carotene by *Rhodotorula minuta* // *Biotechnology Letters*. 2020. Vol. 42. P. 437–443. DOI: 10.1007/s10529-020-02790-8.
15. Cheng Y.-T., Yang C.-F. Using strain *Rhodotorula mucilaginosa* to produce carotenoids using food wastes // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016. Vol. 61. P. 270–275. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.12.027.
16. Leyton A., Flores, L., Mäki-Arvela P., Lienqueo M.E., Shene C. *Macrocystis pyrifera* source of nutrients for the production of carotenoids by a marine yeast *Rhodotorula mucilaginosa* // *Journal of Applied Microbiology*. 2019. Vol. 127, no. 4. P. 1069–1079. DOI: 10.1111/jam.14362.
17. Артюхова С.И., Бондарева Г.И. Биотехнология новых форм каротиноидных препаратов на основе микробного синтеза // *Россия молодая: передовые технологии – в промышленность*. 2013. N 3. С. 4–6. EDN: RQCWEN.
18. Liu Z., van den Berg C., Weusthuis R.A., Dragone G., Mussatto S.I. Strategies for an improved extraction and separation of lipids and carotenoids from oleaginous yeast // *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 257. P. 117946. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117946.
19. Zheng X., Hu R., Chen D., Chen J., He W., Huang L., et al. Lipid and carotenoid production by the *Rhodospiridium toruloides* mutant in cane molasses // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 326. P. 124816. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124816.
20. Sun Z., Lv J., Ji C., Liang H., Li S., Yang Z., et al. Analysis of carotenoid profile changes and carotenogenic genes transcript levels in *Rhodospiridium toruloides* mutants from an optimized *Agrobacterium tumefaciens*-mediated transformation method // *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 2021. Vol. 68, no. 1. P. 71–81. DOI: 10.1002/bab.1895.
21. Chaiyaso T., Manowattana A. Enhancement of carotenoids and lipids production by oleaginous red yeast *Sporidiobolus pararoseus* KM281507 // *Preparative Biochemistry and Biotechnology*. 2018. Vol. 48, no. 1. P. 13–23. DOI: 10.1080/10826068.2017.1381620.
22. Manowattana A., Techapun C., Watanabe M., Chaiyaso T. Bioconversion of biodiesel-derived crude glycerol into lipids and carotenoids by an oleaginous red yeast *Sporidiobolus pararoseus* KM281507 in an airlift bioreactor // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2018. Vol. 125, no. 1. P. 59–66. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2017.07.014.
23. Cardoso L.A.C., Jackel S., Karp S.G., Framboisier X., Chevalot I., Marc I. Improvement of *Sporobolomyces ruberrimus* carotenoids production by the use of raw glycerol // *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 200. P. 374–379. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.09.108.
24. De la Fuente J.L., Rodríguez-Sáiz M., Schleissner C., Díez B., Peiro E., Barredo J.L. High-titer production of astaxanthin by the semi-industrial fermentation of *Xanthophyllomyces dendrorhous* // *Journal of Biotechnology*. 2010. Vol. 148. P. 144–146. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2010.05.004.

25. Gassel S., Breitenbach J., Sandmann G. Genetic engineering of the complete carotenoid pathway towards enhanced astaxanthin formation in *Xanthophyllomyces dendrorhous* starting from a high-yield mutant // Applied Microbiology and Biotechnology. 2014. Vol. 98. P. 345–350. DOI: 10.1007/s00253-013-5358-z.
26. Li Z., Yang H., Zheng C., Du X., Ni H., He N., et al. Effectively improve the astaxanthin production by combined additives regulating different metabolic nodes in *Phaffia rhodozyma* // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2022. Vol. 9. P. 812309. DOI: 10.3389/fbioe.2021.812309.
27. Xu J., Liu D. Exploitation of genus *Rhodospiridium* for microbial lipid production // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2017. Vol. 33. P. 54. DOI: 10.1007/s11274-017-2225-6.
28. Kot A.M., Kieliszek M., Piwowarek K., Błażej S., Mussagy C.U. *Sporobolomyces* and *Sporidiobolus* – non-conventional yeasts for use in industries // Fungal Biology Reviews. 2021. Vol. 37. P. 41–58. DOI: 10.1016/j.fbr.2021.06.001.
29. Rodríguez-Sáiz M., de la Fuente J.L., Barredo J.L. *Xanthophyllomyces dendrorhous* for the industrial production of astaxanthin // Applied Microbiology and Biotechnology. 2010. Vol. 88. P. 645–658. DOI: 10.1007/s00253-010-2814-x.
30. Barredo J.L., García-Estrada C., Kosalkova K., Barreiro C. Biosynthesis of astaxanthin as a main carotenoid in the heterobasidiomycetous yeast *Xanthophyllomyces dendrorhous* // Journal of Fungi. 2017. Vol. 3, no. 3. P. 44. DOI: 10.3390/jof3030044.
31. Ni H., Hong Q., Xiao A., Li L., Cai H., Su W. Characterization and evaluation of an astaxanthin over-producing *Phaffia rhodozyma* // Sheng Wu Gong Cheng Xue Bao (Chinese Journal of Biotechnology). 2011. Vol. 27, no. 7. P. 1065–1075.
32. Jacobsen I.H., Ledesma-Amaro R., Martinez J.L. Recombinant β -carotene production by *Yarrowia lipolytica* – assessing the potential of micro-scale fermentation analysis in cell factory design and bioreaction optimization // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2020. Vol. 8. P. 29. DOI: 10.3389/fbioe.2020.00029.
33. Liu M., Zhang J., Ye J., Qi Q., Hou J. Morphological and metabolic engineering of *Yarrowia lipolytica* to increase β -carotene production // ACS Synthetic Biology. 2021. Vol. 10, no. 12. P. 3551–3560. DOI: 10.1021/acssynbio.1c00480.
34. Papadaki E., Mantzouridou F.T. Natural β -carotene production by *Blakeslea trispora* cultivated in spanish-style green olive processing wastewaters // Foods. 2021. Vol. 10, no. 2. P. 327. DOI: 10.3390/foods10020327.
35. Yan Z., Wang C., Lin J., Cai J. Medium optimization using mathematical statistics for production of β -carotene by *Blakeslea trispora* and fermenting process regulation // Food Science and Biotechnology. 2013. Vol. 22. P. 1667–1673. DOI: 10.1007/s10068-013-0265-8.
36. Wang Y., Chen X., Hong X., Du S., Liu C., Gong W., et al. Cyclase inhibitor tripropylamine significantly enhanced lycopene accumulation in *Blakeslea trispora* // Journal of Bioscience and Bioengineering. 2016. Vol. 122, no. 5. P. 570–576. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2016.05.001.
37. Wang R.-Q., Chen G., Chen S.-N., Zhu H.-L., Xiong W.-N., Xu M., et al. Metabolic changes of *Neurospora crassa* in the presence of oleic acid for promoting lycopene production // Journal of Bioscience and Bioengineering. 2021. Vol. 132, no. 2. P. 148–153. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2021.04.003.
38. Gmoser R., Ferreira J.A., Taherzadeh M.J., Lenartsson P.R. Post-treatment of fungal biomass to enhance pigment production // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2019. Vol. 189. P. 160–174. DOI: 10.1007/s12010-019-02961-y.
39. Zhang Y., Navarro E., Cánovas-Márquez J.T., Almagro L., Chen H., Chen Y.Q., et al. A new regulatory mechanism controlling carotenogenesis in the fungus *Mucor circinelloides* as a target to generate β -carotene over-producing strains by genetic engineering // Microbial Cell Factories. 2016. Vol. 15. P. 99. DOI: 10.1186/s12934-016-0493-8.
40. Barbosa-Silveira A.A., Okada K., de Campos-Takaki G.M. Cultural conditions and antioxidant activity of astaxanthin produced by *Mucor circinelloides* f. *circinelloides* // International Journal of Agricultural Policy and Research. 2015. Vol. 3, no. 2. P. 60–66. DOI: 10.15739/IJAPR.027.
41. Mantzouridou F.T., Roukas T., Kotzekidou P. Effect of the aeration rate and agitation speed on β -carotene production and morphology of *Blakeslea trispora* in a stirred tank reactor: mathematical modeling // Biochemical Engineering Journal. 2002. Vol. 10, no. 2. P. 123–135. DOI: 10.1016/S1369-703X(01)00166-8.
42. Choi S.S., Kim G.D. Production of carotenoids by bacteria: carotenoid productivity and availability // Journal of Life Science. 2022. Vol. 32, no. 5. P. 411–419.
43. El Baky H.H.A., El Baroty G.S., Mostafa E.M. Optimization growth of *Spirulina (Arthrospira)* platensis in photobioreactor under varied nitrogen concentration for maximized biomass, carotenoids and lipid contents // Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture. 2020. Vol. 11, no. 1. P. 40–48. DOI: 10.2174/2212798410666181227125229.
44. Gris B., Sforza E., Morosinotto T., Bertuccio A., la Rocca N. Influence of light and temperature on growth and high-value molecules productivity from *Cyanobacterium aponinum* // Journal of Applied Phycology. 2017. Vol. 29. P. 1781–1790. DOI: 10.1007/s10811-017-1133-3.
45. Asker D. Isolation and characterization of a novel, highly selective astaxanthin-producing marine bacterium // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2017. Vol. 65, no. 41. P. 9101–9109. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b03556.
46. Nasrabadi M.R.N., Razavi S.H. High levels lycopene accumulation by *Dietzia natronolimnaea* HS-1 using lycopene cyclase inhibitors in a fed-batch process // Food Science and Biotechnology. 2010. Vol. 19, no. 4. P. 899–906. DOI: 10.1007/s10068-010-0127-6.
47. Silva T.P., Paixão S.M., Alves L. Ability of *Gordonia alkanivorans* strain 1B for high added value carotenoids production // RSC Advances. 2016. Vol. 6. P. 58055–58063. DOI: 10.1039/C6RA08126F.
48. Korumilli T., Mishra S. Carotenoid production by *Bacillus clausii* using rice powder as the sole substrate: pigment analyses and optimization of key production parameters // Journal of Biochemical Technology. 2014. Vol. 5, no. 4. P. 788–794.
49. Suwaleerat T., Thanapimmetha A., Srisaiyoot M., Chisti Y., Srinophakun P. Enhanced production of carotenoids

and lipids by *Rhodococcus opacus* PD630 // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2018. Vol. 93, no. 8. P. 2160–2169. DOI: 10.1002/jctb.5554.

50. Jiang W., Sun J., Gao H., Tang Y., Wang C., Jiang Y., et al. Carotenoids production and genome analysis of a novel carotenoid producing *Rhodococcus aetherivorans* N1 // Enzyme and Microbial Technology. 2023. Vol. 164. P. 110190. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2022.110190.

51. Ribeiro B.D., Barreto D.W., Coelho M.A.Z. Technological aspects of β -carotene production // Food and Bioprocess Technology. 2011. Vol. 4. P. 693–701. DOI: 10.1007/s11947-011-0545-3.

52. Ram S., Mitra M., Shah F., Tirkey S.R., Mishra S. Bacteria as an alternate biofactory for carotenoid production: a review of its applications, opportunities and challenges // Journal of Functional Foods. 2020. Vol. 67. P. 103867. DOI: 10.1016/j.jff.2020.103867.

53. Zhang C. Biosynthesis of carotenoids and apocarotenoids by microorganisms and their industrial potential // Progress in carotenoid research / eds L.Q. Zepka, E. Jacob-Lopes, V.V. de Rosso. InTech, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.79061.

54. Wei Y., Mohsin A., Hong Q., Guo M., Fang H. Enhanced production of biosynthesized lycopene via heterogenous MVA pathway based on chromosomal multiple position integration strategy plus plasmid systems in *Escherichia coli* // Bioresource Technology. 2018. Vol. 250. P. 382–389. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.11.035.

55. Kim Y.-S., Lee J.-H., Kim N.-H., Yeom S.-J., Kim S.-W., Oh D.-K. Increase of lycopene production by supplementing auxiliary carbon sources in metabolically engineered *Escherichia coli* // Applied Microbiology and Biotechnology. 2011. Vol. 90. P. 489–497. DOI: 10.1007/s00253-011-3091-z.

56. Kang C.K., Jeong S.-W., Yang J.E., Choi Y.J. High-yield production of lycopene from corn steep liquor and glycerol using the metabolically engineered *Deinococcus radiodurans* R1 strain // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2020. Vol. 68, no. 18. P. 5147–5153. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c01024.

57. Zhao J., Li Q., Sun T., Zhu X., Xu H., Tang J., et al. Engineering central metabolic modules of *Escherichia coli* for improving β -carotene production // Metabolic Engineering. 2013. Vol. 17. P. 42–50. DOI: 10.1016/j.jymben.2013.02.002.

58. Yang J., Guo L. Biosynthesis of β -carotene in engineered *E. coli* using the MEP and MVA pathways // Microbial Cell Factories. 2014. Vol. 13. P. 160. DOI: 10.1186/s12934-014-0160-x.

59. Rodríguez-Sáiz M., Sánchez-Porro C., de la Fuente J.L., Encarnación M., Barredo J.L. Engineering the halophilic bacterium *Halomonas elongate* to produce β -carotene // Applied Microbiology and Biotechnology. 2007. Vol. 77. P. 637–643. DOI: 10.1007/s00253-007-1195-2.

60. Qiang S., Su A.P., Li Y., Chen Z., Hu C.Y., Meng Y.H. Elevated β -carotene synthesis by the engineered *Rhodobacter sphaeroides* with enhanced CrtY expression // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2019. Vol. 67, no. 34. P. 9560–9568. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b02597.

61. Li C., Li B., Zhang N., Wei N., Wang Q., Wang W., et al. Salt stress increases carotenoid production of *Sporidiobolus pararoseus* NGR via torulene biosynthetic pathway // Journal of General and Applied Microbiology. 2019. Vol. 65, no. 3. P. 111–120. DOI: 10.2323/jgam.2018.07.001.

62. Shen H.-J., Cheng B.-Y., Zhang Y.-M., Tang L., Li Z., Bu Y.-F., et al. Dynamic control of the mevalonate pathway expression for improved zeaxanthin production in *Escherichia coli* and comparative proteome analysis // Metabolic Engineering. 2016. Vol. 38. P. 180–190. DOI: 10.1016/j.jymben.2016.07.012.

63. Park S.Y., Binkley R.M., Kim W.J., Lee M.H., Lee S.Y. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for high-level astaxanthin production with high productivity // Metabolic Engineering. 2018. Vol. 49. P. 105–115. DOI: 10.1016/j.jymben.2018.08.002.

64. Jang H.-J., Ha B.-K., Zhou J., Ahn J., Yoon S.-H., Kim S.-W. Selective retinol production by modulating the composition of retinoids from metabolically engineered *E. coli* // Biotechnology and Bioengineering. 2015. Vol. 112, no. 8. P. 1604–1612. DOI: 10.1002/bit.25577.

65. Schweiggert R.M., Carle R. Carotenoid production by bacteria, microalgae, and fungi // Carotenoids: nutrition, analysis and technology / eds A. Kaczor, M. Baranska. John Wiley & Sons, 2016. P. 217–240. DOI: 10.1002/9781118622223.ch12.

66. Wang S.-L., Chen D.-J., Deng B.-W., Wu X.-Z. Effects of high hydrostatic pressure on the growth and β -carotene production of *Rhodotorula glutinis* // Yeast. 2008. Vol. 25, no. 4. P. 251–257. DOI: 10.1002/yea.1583.

67. Frengova G.I., Beshkova D.M. Carotenoids from *Rhodotorula* and *Phaffia*: yeasts of biotechnological importance // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2009. Vol. 36, no. 2. P. 163–180. DOI: 10.1007/s10295-008-0492-9.

68. Xu F., Yuan Q.-P., Zhu Y. Improved production of lycopene and β -carotene by *Blakeslea trispora* with oxygen vectors // Process Biochemistry. 2007. Vol. 42, no. 2. P. 289–293. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.08.007.

69. Capelli B., Bagchi D., Cysewski G.R. Synthetic astaxanthin is significantly inferior to algal-based astaxanthin as an antioxidant and may not be suitable as a human nutraceutical supplement // Nutrafoods. 2013. Vol. 12. P. 145–152. DOI: 10.1007/s13749-013-0051-5.

70. Frusciante S., Diretto G., Bruno M., Ferrante P., Pietrella M., Prado-Cabrero A., et al. Novel carotenoid cleavage dioxygenase catalyzes the first dedicated step in saffron crocin biosynthesis // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2014. Vol. 111, no. 33. P. 12246–12251. DOI: 10.1073/pnas.1404629111.

71. Harvey P.J., Ben-Amotz A. Towards a sustainable *Dunaliella salina* microalgal biorefinery for 9-cis β -carotene production // Algal Research. 2020. Vol. 50. P. 102002. DOI: 10.1016/j.algal.2020.102002.

REFERENCES

1. Pagels F., Vasconcelos V., Guedes A.C. Carotenoids from cyanobacteria: biotechnological potential and optimization strategies. *Biomolecules*. 2021;11(5):735. DOI: 10.3390/biom11050735.

2. Maoka T. Carotenoids as natural functional pig-

ments. *Journal of Natural Medicines*. 2020;74(1):1-16. DOI: 10.1007/s11418-019-01364-x.

3. Ashokkumar V., Flora G, Sevanan M., Sripriya R., Chen W.H., Park J.-H., et al. Technological advances in the production of carotenoids and their applications –

- a critical review. *Bioresource Technology*. 2023;367:128215. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.128215.
- 4.** Foong L.C., Loh C.W.L., Ng H.S., Lan J.C.-W. Recent development in the production strategies of microbial carotenoids. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2021;37(1):12. DOI: 10.1007/s11274-020-02967-3.
- 5.** Novoveská L., Ross M.E., Stanley M.S., Pradelles R., Wasiolek V., Sassi J.-F. Microalgal carotenoids: a review of production, current markets, regulations, and future direction. *Marine Drugs*. 2019;17(11):640. DOI: 10.3390/md17110640.
- 6.** Meléndez-Martínez A.J. An overview of carotenoids, apocarotenoids, and vitamin A in agro-food, nutrition, health, and disease. *Molecular Nutrition and Food Research*. 2019;63(15):1801045. DOI: 10.1002/mnfr.201801045.
- 7.** Ernst H. Recent advances in industrial carotenoid synthesis. *Pure and Applied Chemistry*. 2002;74(11):2213-2226. DOI: 10.1351/pac200274112213.
- 8.** Lim K.C., Yusoff F.M., Shariff M., Kamarudin, M.S. Astaxanthin as feed supplement in aquatic animals. *Reviews in Aquaculture*. 2018;10(3):738-773. DOI: 10.1111/raq.12200.
- 9.** Botella-Pavía P., Rodríguez-Concepción M. Carotenoid biotechnology in plants for nutritionally improved foods. *Physiologia Plantarum*. 2006;126:369-381. DOI: 10.1111/j.1399-3054.2006.00632.x.
- 10.** Gong M., Bassi A. Carotenoids from microalgae: a review of recent developments. *Biotechnology Advances*. 2016;34(8):1396-1412. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.10.005.
- 11.** Rodriguez-Amaya D.B. Update on natural food pigments – a mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. *Food Research International*. 2019;124:200-205. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.05.028.
- 12.** Avalos J., Limón M.C. Biological roles of fungal carotenoids. *Current Genetics*. 2015;61:309-324. DOI: 10.1007/s00294-014-0454-x.
- 13.** Haxo F. Carotenoids of the mushroom *Cantharellus cinnabarinus*. *Botanical Gazette*. 1950;112(2):228-232.
- 14.** Da Silva S.R.S., Montenegro Stamford T.C., Albuquerque W.W.C., Vidal E.E., Montenegro Stamford T.L. Reutilization of residual glycerin for the produce β -carotene by *Rhodotorula minuta*. *Biotechnology Letters*. 2020;42:437-443. DOI: 10.1007/s10529-020-02790-8.
- 15.** Cheng Y.-T., Yang C.-F. Using strain *Rhodotorula mucilaginosa* to produce carotenoids using food wastes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;61:270-275. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.12.027.
- 16.** Leyton A., Flores, L., Mäki-Arvela P., Lienqueo M.E., Shene C. *Macrocystis pyrifera* source of nutrients for the production of carotenoids by a marine yeast *Rhodotorula mucilaginosa*. *Journal of Applied Microbiology*. 2019;127(4):1069-1079. DOI: 10.1111/jam.14362.
- 17.** Artyukhova S.I., Bondareva G.I. Biotechnology of new forms of carotenoid preparations based on microbial synthesis. *Rossiia molodaya: peredovye tekhnologii – v promyshlennost'*. 2013;3:4-6. (In Russian). EDN: RQCWEN.
- 18.** Liu Z., van den Berg C., Weusthuis R.A., Dragone G., Mussatto S.I. Strategies for an improved extraction and separation of lipids and carotenoids from oleaginous yeast. *Separation and Purification Technology*. 2021;257:117946. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117946.
- 19.** Zheng X., Hu R., Chen D., Chen J., He W., Huang L., et al. Lipid and carotenoid production by the *Rhodospiridium toruloides* mutant in cane molasses. *Bioresource Technology*. 2021;326:124816. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124816.
- 20.** Sun Z., Lv J., Ji C., Liang H., Li S., Yang Z., et al. Analysis of carotenoid profile changes and carotenogenic genes transcript levels in *Rhodospiridium toruloides* mutants from an optimized *Agrobacterium tumefaciens*-mediated transformation method. *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 2021;68(1):71-81. DOI: 10.1002/bab.1895.
- 21.** Chaiyaso T., Manowattana A. Enhancement of carotenoids and lipids production by oleaginous red yeast *Sporidiobolus pararoseus* KM281507. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*. 2018;48(1):13-23. DOI: 10.1080/10826068.2017.1381620.
- 22.** Manowattana A., Techapun C., Watanabe M., Chaiyaso T. Bioconversion of biodiesel-derived crude glycerol into lipids and carotenoids by an oleaginous red yeast *Sporidiobolus pararoseus* KM281507 in an airlift bioreactor. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2018;125(1):59-66. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2017.07.014.
- 23.** Cardoso L.A.C., Jackel S., Karp S.G., Framboisier X., Chevalot I., Marc I. Improvement of *Sporobolomyces ruberrimus* carotenoids production by the use of raw glycerol. *Bioresource Technology*. 2016;200:374-379. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.09.108.
- 24.** De la Fuente J.L., Rodríguez-Sáiz M., Schleissner C., Díez B., Peiro E., Barredo J.L. High-titer production of astaxanthin by the semi-industrial fermentation of *Xanthophyllomyces dendrorhous*. *Journal of Biotechnology*. 2010;148:144-146. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2010.05.004.
- 25.** Gassel S., Breitenbach J., Sandmann G. Genetic engineering of the complete carotenoid pathway towards enhanced astaxanthin formation in *Xanthophyllomyces dendrorhous* starting from a high-yield mutant. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014;98:345-350. DOI: 10.1007/s00253-013-5358-z.
- 26.** Li Z., Yang H., Zheng C., Du X., Ni H., He N., et al. Effectively improve the astaxanthin production by combined additives regulating different metabolic nodes in *Phaffia rhodozyma*. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2022;9:812309. DOI: 10.3389/fbioe.2021.812309.
- 27.** Xu J., Liu D. Exploitation of genus *Rhodospiridium* for microbial lipid production. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2017;33:54. DOI: 10.1007/s11274-017-2225-6.
- 28.** Kot A.M., Kieliszek M., Piwowarek K., Błażej S., Mussagy C.U. *Sporobolomyces* and *Sporidiobolus* – non-conventional yeasts for use in industries. *Fungal Biology Reviews*. 2021;37:41-58. DOI: 10.1016/j.fbr.2021.06.001.
- 29.** Rodríguez-Sáiz M., de la Fuente J.L., Barredo J.L. *Xanthophyllomyces dendrorhous* for the industrial production of astaxanthin. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2010;88:645-658. DOI: 10.1007/s00253-010-2814-x.
- 30.** Barredo J.L., García-Estrada C., Kosalkova K., Barreiro C. Biosynthesis of astaxanthin as a main carotenoid in the heterobasidiomycetous yeast *Xanthophyllomyces dendrorhous*. *Journal of Fungi*. 2017;3(3):44. DOI: 10.3390/jof3030044.
- 31.** Ni H., Hong Q., Xiao A., Li L., Cai H., Su W. Characterization and evaluation of an astaxanthin over-producing *Phaffia rhodozyma*. *Sheng Wu Gong Cheng Xue Bao (Chinese Journal of Biotechnology)*. 2011;27(7):1065-1075. (In Chinese).
- 32.** Jacobsen I.H., Ledesma-Amaro R., Martinez J.L. Recombinant β -carotene production by *Yarrowia lipolytica* – assessing the potential of micro-scale fermentation analysis

- in cell factory design and bioreaction optimization. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020;8:29. DOI: 10.3389/fbioe.2020.00029.
33. Liu M., Zhang J., Ye J., Qi Q., Hou J. Morphological and metabolic engineering of *Yarrowia lipolytica* to increase β -carotene production. *ACS Synthetic Biology*. 2021;10(12):3551-3560. DOI: 10.1021/acssynbio.1c00480.
34. Papadaki E., Mantzouridou F.T. Natural β -carotene production by *Blakeslea trispora* cultivated in spanish-style green olive processing wastewaters. *Foods*. 2021;10(2):327. DOI: 10.3390/foods10020327.
35. Yan Z., Wang C., Lin J., Cai J. Medium optimization using mathematical statistics for production of β -carotene by *Blakeslea trispora* and fermenting process regulation. *Food Science and Biotechnology*. 2013;22:1667-1673. DOI: 10.1007/s10068-013-0265-8.
36. Wang Y., Chen X., Hong X., Du S., Liu C., Gong W., et al. Cyclase inhibitor tripropylamine significantly enhanced lycopene accumulation in *Blakeslea trispora*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2016;122(5):570-576. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2016.05.001.
37. Wang R.-Q., Chen G., Chen S.-N., Zhu H.-L., Xiong W.-N., Xu M., et al. Metabolic changes of *Neurospora crassa* in the presence of oleic acid for promoting lycopene production. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2021;132(2):148-153. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2021.04.003.
38. Gmoser R., Ferreira J.A., Taherzadeh M.J., Lenartsson P.R. Post-treatment of fungal biomass to enhance pigment production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2019;189:160-174. DOI: 10.1007/s12010-019-02961-y.
39. Zhang Y., Navarro E., Cánovas-Márquez J.T., Almagro L., Chen H., Chen Y.Q., et al. A new regulatory mechanism controlling carotenogenesis in the fungus *Mucor circinelloides* as a target to generate β -carotene over-producing strains by genetic engineering. *Microbial Cell Factories*. 2016;15:99. DOI: 10.1186/s12934-016-0493-8.
40. Barbosa-Silveira A.A., Okada K., de Campos-Takaki G.M. Cultural conditions and antioxidant activity of astaxanthin produced by *Mucor circinelloides* f. *circinelloides*. *International Journal of Agricultural Policy and Research*. 2015;3(2):60-66. DOI: 10.15739/IJAPR.027.
41. Mantzouridou F.T., Roukas T., Kotzekidou P. Effect of the aeration rate and agitation speed on β -carotene production and morphology of *Blakeslea trispora* in a stirred tank reactor: mathematical modeling. *Biochemical Engineering Journal*. 2002;10(2):123-135. DOI: 10.1016/S1369-703X(01)00166-8.
42. Choi S.S., Kim G.D. Production of carotenoids by bacteria: carotenoid productivity and availability. *Journal of Life Science*. 2022;32(5):411-419. (In Korean).
43. El Baky H.H.A., El Baroty G.S., Mostafa E.M. Optimization growth of *Spirulina (Arthrospira)* platensis in photobioreactor under varied nitrogen concentration for maximized biomass, carotenoids and lipid contents. *Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture*. 2020;11(1):40-48. DOI: 10.2174/2212798410666181227125229.
44. Gris B., Sforza E., Morosinotto T., Bertuccio A., la Rocca N. Influence of light and temperature on growth and high-value molecules productivity from *Cyanobacterium aponinum*. *Journal of Applied Phycology*. 2017;29:1781-1790. DOI: 10.1007/s10811-017-1133-3.
45. Asker D. Isolation and characterization of a novel, highly selective astaxanthin-producing marine bacterium. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017;65(41):9101-9109. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b03556.
46. Nasrabadi M.R.N., Razavi S.H. High levels lycopene accumulation by *Dietzia natronolimnaea* HS-1 using lycopene cyclase inhibitors in a fed-batch process. *Food Science and Biotechnology*. 2010;19(4):899-906. DOI: 10.1007/s10068-010-0127-6.
47. Silva T.P., Paixão S.M., Alves L. Ability of *Gordonia alkanivorans* strain 1B for high added value carotenoids production. *RSC Advances*. 2016;6:58055-58063. DOI: 10.1039/C6RA08126F.
48. Korumilli T., Mishra S. Carotenoid production by *Bacillus clausii* using rice powder as the sole substrate: pigment analyses and optimization of key production parameters. *Journal of Biochemical Technology*. 2014;5(4):788-794.
49. Suwaleerat T., Thanapimmetha A., Srisaiyoot M., Chisti Y., Srinophakun P. Enhanced production of carotenoids and lipids by *Rhodococcus opacus* PD630. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2018;93(8):2160-2169. DOI: 10.1002/jctb.5554.
50. Jiang W., Sun J., Gao H., Tang Y., Wang C., Jiang Y., et al. Carotenoids production and genome analysis of a novel carotenoid producing *Rhodococcus aetherivorans* N1. *Enzyme and Microbial Technology*. 2023;164:110190. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2022.110190.
51. Ribeiro B.D., Barreto D.W., Coelho M.A.Z. Technological aspects of β -carotene production. *Food and Bioprocess Technology*. 2011;4:693-701. DOI: 10.1007/s11947-011-0545-3.
52. Ram S., Mitra M., Shah F., Tirkey S.R., Mishra S. Bacteria as an alternate biofactory for carotenoid production: a review of its applications, opportunities and challenges. *Journal of Functional Foods*. 2020;67:103867. DOI: 10.1016/j.jff.2020.103867.
53. Zhang C. Biosynthesis of carotenoids and apocarotenoids by microorganisms and their industrial potential. In: Zepka L.Q., Jacob-Lopes E., de Rosso V.V. (eds). *Progress in carotenoid research*. InTech; 2018. DOI: 10.5772/intechopen.79061.
54. Wei Y., Mohsin A., Hong Q., Guo M., Fang H. Enhanced production of biosynthesized lycopene via heterogenous MVA pathway based on chromosomal multiple position integration strategy plus plasmid systems in *Escherichia coli*. *Bioresource Technology*. 2018;250:382-389. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.11.035.
55. Kim Y.-S., Lee J.-H., Kim N.-H., Yeom S.-J., Kim S.-W., Oh D.-K. Increase of lycopene production by supplementing auxiliary carbon sources in metabolically engineered *Escherichia coli*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2011;90:489-497. DOI: 10.1007/s00253-011-3091-z.
56. Kang C.K., Jeong S.-W., Yang J.E., Choi Y.J. High-yield production of lycopene from corn steep liquor and glycerol using the metabolically engineered *Deinococcus radiodurans* R1 strain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2020;68(18):5147-5153. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c01024.
57. Zhao J., Li Q., Sun T., Zhu X., Xu H., Tang J., et al. Engineering central metabolic modules of *Escherichia coli* for improving β -carotene production. *Metabolic Engineering*. 2013;17:42-50. DOI: 10.1016/j.ymben.2013.02.002.
58. Yang J., Guo L. Biosynthesis of β -carotene in engineered *E. coli* using the MEP and MVA pathways. *Microbial Cell Factories*. 2014;13:160. DOI: 10.1186/s12934-014-0160-x.

59. Rodríguez-Sáiz M., Sánchez-Porro C., de la Fuente J.L., Encarnación M., Barredo J.L. Engineering the halophilic bacterium *Halomonas elongate* to produce β -carotene. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2007;77:637-643. DOI: 10.1007/s00253-007-1195-2.
60. Qiang S., Su A.P., Li Y., Chen Z., Hu C.Y., Meng Y.H. Elevated β -carotene synthesis by the engineered *Rhodobacter sphaeroides* with enhanced CrtY expression. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019;67(34):9560-9568. DOI: 10.1021/acs.jafc.9b02597.
61. Li C., Li B., Zhang N., Wei N., Wang Q., Wang W., et al. Salt stress increases carotenoid production of *Sporidiobolus parvoseus* NGR via torulene biosynthetic pathway. *Journal of General and Applied Microbiology*. 2019;65(3):111-120. DOI: 10.2323/jgam.2018.07.001.
62. Shen H.-J., Cheng B.-Y., Zhang Y.-M., Tang L., Li Z., Bu Y.-F., et al. Dynamic control of the mevalonate pathway expression for improved zeaxanthin production in *Escherichia coli* and comparative proteome analysis. *Metabolic Engineering*. 2016;38:180-190. DOI: 10.1016/j.ymben.2016.07.012.
63. Park S.Y., Binkley R.M., Kim W.J., Lee M.H., Lee S.Y. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for high-level astaxanthin production with high productivity. *Metabolic Engineering*. 2018;49:105-115. DOI: 10.1016/j.ymben.2018.08.002.
64. Jang H.-J., Ha B.-K., Zhou J., Ahn J., Yoon S.-H., Kim S.-W. Selective retinol production by modulating the composition of retinoids from metabolically engineered *E. coli*. *Biotechnology and Bioengineering*. 2015;112(8):1604-1612. DOI: 10.1002/bit.25577.
65. Schweiggert R.M., Carle R. Carotenoid production by bacteria, microalgae, and fungi. In: Kaczor A., Baranska M. (eds). Carotenoids: nutrition, analysis and technology. John Wiley & Sons; 2016, p. 217-240. DOI: 10.1002/9781118622223.ch12.
66. Wang S.-L., Chen D.-J., Deng B.-W., Wu X.-Z. Effects of high hydrostatic pressure on the growth and β -carotene production of *Rhodotorula glutinis*. *Yeast*. 2008;25(4):251-257. DOI: 10.1002/yea.1583.
67. Frengova G.I., Beshkova D.M. Carotenoids from *Rhodotorula* and *Phaffia*: yeasts of biotechnological importance. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2009;36(2):163-180. DOI: 10.1007/s10295-008-0492-9.
68. Xu F., Yuan Q.-P., Zhu Y. Improved production of lycopene and β -carotene by *Blakeslea trispora* with oxygen vectors. *Process Biochemistry*. 2007;42(2):289-293. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.08.007.
69. Capelli B., Bagchi D., Cysewski G.R. Synthetic astaxanthin is significantly inferior to algal-based astaxanthin as an antioxidant and may not be suitable as a human nutraceutical supplement. *Nutrafoods*. 2013;12:145-152. DOI: 10.1007/s13749-013-0051-5.
70. Frusciante S., Diretto G., Bruno M., Ferrante P., Pietrella M., Prado-Cabrero A., et al. Novel carotenoid cleavage dioxygenase catalyzes the first dedicated step in saffron crocin biosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2014;111(33):12246-12251. DOI: 10.1073/pnas.1404629111.
71. Harvey P.J., Ben-Amotz A. Towards a sustainable *Dunaliella salina* microalgal biorefinery for 9-cis β -carotene production. *Algal Research*. 2020;50:102002. DOI: 10.1016/j.algal.2020.102002.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ядерц Вера Владимировна,
к.б.н., заведующий лабораторией,
Российский биотехнологический университет,
125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 11,
Российская Федерация,
✉ verayaderetz@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5220-7877>

Карпова Наталья Викторовна,
к.б.н., научный сотрудник,
Российский биотехнологический университет,
125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 11,
Российская Федерация,
ashatanr@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6652-4136>

Глаголева Елена Викторовна,
научный сотрудник,
Российский биотехнологический университет,
125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 11,
Российская Федерация,
glagolevaev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3894-0255>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vera V. Yaderets,
Cand. Sci. (Biology), Head of the Laboratory,
Russian Biotechnological University,
11, Volokolamskoe Rd., Moscow, 125080,
Russian Federation,
✉ verayaderetz@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5220-7877>

Natalya V. Karpova,
Cand. Sci. (Biology), Researcher,
Russian Biotechnological University,
11, Volokolamskoe Rd., Moscow, 125080,
Russian Federation,
ashatanr@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6652-4136>

Elena V. Glagoleva,
Researcher,
Russian Biotechnological University,
11, Volokolamskoe Rd., Moscow, 125080,
Russian Federation,
glagolevaev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3894-0255>

Петрова Ксения Сергеевна,
младший научный сотрудник,
Российский биотехнологический университет,
125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 11,
Российская Федерация,
petrova.ksenia.s@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0002-8083-4349>

Шибаетва Александра Сергеевна,
младший научный сотрудник,
Российский биотехнологический университет,
125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 11,
Российская Федерация,
aleksandrashibaeva@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1115-6532>

Джавахи Вахтанг Витальевич,
к.б.н., старший научный сотрудник,
Российский биотехнологический университет,
125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, 11,
Российская Федерация,
vahoru@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5161-5051>

Вклад авторов

В.В. Ядерец – написание и редактирование текста рукописи.
Н.В. Карпова – сбор данных литературы.
Е.В. Глаголева – систематизация данных.
К.С. Петрова – сбор данных литературы.
А.С. Шибаетва – оформление текста рукописи, подготовка табличных данных.
В.В. Джавахия – разработка концепции.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 26.06.2023.
Одобрена после рецензирования 30.09.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Kseniya S. Petrova,
Junior Researcher,
Russian Biotechnological University,
11, Volokolamskoe Rd., Moscow, 125080,
Russian Federation,
petrova.ksenia.s@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0002-8083-4349>

Alexandra S. Shibaeva,
Junior Researcher,
Russian Biotechnological University,
11, Volokolamskoe Rd., Moscow, 125080,
Russian Federation,
aleksandrashibaeva@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1115-6532>

Vahtang V. Dzhavakhiya,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Russian Biotechnological University,
11, Volokolamskoe Rd., Moscow, 125080,
Russian Federation,
vahoru@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5161-5051>

Contribution of the authors

Vera V. Yaderets – writing and editing the manuscript.
Natalya V. Karpova – literature data collection.
Elena V. Glagoleva – data systematization.
Kseniya S. Petrova – literature data collection.
Alexandra S. Shibaeva – manuscript design, tabular data preparation.
Vahtang V. Dzhavakhiya – concept development.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 26.06.2023.
Approved after reviewing 30.09.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

Научная статья
УДК 579.2:54
EDN: CQBTMA
DOI: 10.21285/achb.898



Протатраны – биостимуляторы роста энтомопатогенных бактерий *Bacillus thuringiensis*

С.Н. Адамович**, О.Ф. Вятчина*✉, Н.А. Рубаненко*, Е.Н. Оборина**,
М.Д. Катеринич**, И.М. Гриценко**, Ю.П. Джигоев***, И.А. Ушаков**,
А.С. Григорьева*, Б.А. Бугдаева*, К.М. Залуцкая*, Л.А. Степаненко***,
Н.А. Арефьева*, В.П. Саловарова*, В.И. Злобин*****

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Российская Федерация

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

***Иркутский государственный медицинский университет, г. Иркутск, Российская Федерация

****Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии
им. почетного академика Н.Ф. Гамалеи, г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. Цель работы заключалась в исследовании соединений ряда «протатранов» в качестве стимуляторов роста бактерий *Bacillus thuringiensis*, которые широко применяются в качестве продуцентов биопестицидов. Культивирование штамма *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* проводили в жидкой среде LB. В среду добавляли протатраны (2-Ме-С₆H₄OСН₂СОО⁻ · HN⁺(СН₂СН₂ОН)₃ (1), 4-Cl-С₆H₄-SCH₂СОО⁻ · HN⁺(СН₂СН₂ОН)₃ (2) и 4-Cl-С₆H₄SO₂СН₂СОО⁻ · HN⁺(СН₂СН₂ОН)₃ (3) в концентрациях от 1×10⁻⁴ до 1×10⁻⁸% масс. Контролем служила среда LB без добавления соединений 1–3. Посевы инкубировали при температуре 30 °С в течение 24 ч. Количество клеток *Bacillus thuringiensis* определяли методом серийных разведений. Наибольший рост отмечали в среде, содержащей 1×10⁻⁴% масс. протатрана 3. При этом количество клеток было почти в 10 раз (на 966,7%) выше по сравнению с контролем. В средах с 1×10⁻⁵, 1×10⁻⁶, 1×10⁻⁷ и 1×10⁻⁸% масс. соединения 3 численность клеток была больше, чем в контроле, в 4–7 раз (на 371,7–666,7%). Протатраны 1 и 2 также оказывали положительное влияние на *Bacillus thuringiensis* (количество клеток было выше, чем в контроле, на 83–292%). Таким образом, впервые показано, что коммерчески доступные нетоксичные протатраны в микроконцентрациях являются мощными стимуляторами роста энтомопатогенных бактерий *Bacillus thuringiensis*. Этот факт указывает на возможность значительного усовершенствования и удешевления биотехнологии производства бактериальных инсектицидов на основе *Bacillus thuringiensis*, используемых в сельском, лесном и личных приусадебных хозяйствах для борьбы с вредными насекомыми.

Ключевые слова: *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, протатраны, культивирование, ростостимуляция

Благодарности. Синтез, физико-химические и спектроскопические исследования протатранов проведены на оборудовании Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Иркутской области (проект № 23-26-10007).

Для цитирования: Адамович С.Н., Вятчина О.Ф., Рубаненко Н.А., Оборина Е.Н., Катеринич М.Д., Гриценко И.М. [и др.]. Протатраны – биостимуляторы роста энтомопатогенных бактерий *Bacillus thuringiensis* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 55–64. DOI: 10.21285/achb.898. EDN: CQBTMA.

Protatrans – growth biostimulants for centomopathogenic bacteria *Bacillus thuringiensis*

Sergei N. Adamovich**, Olga F. Vyatchina*✉, Nikita A. Rubanenko*,
Elizaveta N. Oborina**, Maxim D. Katerinich**, Ivan M. Gritsenko**,
Yurii P. Dzhioev***, Igor A. Ushakov**, Anastasia S. Grigorieva*,
Baira A. Bugdaeva*, Kseniya M. Zalutskaya*, Liliya A. Stepanenko***,
Nadezhda A. Arefieva*, Valentina P. Salovarova*, Vladimir I. Zlobin*********

*Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

**A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

***Irkutsk State Medical University, Irkutsk, Russian Federation

****National Research Centre for Epidemiology and Microbiology

named after Honorary Academician N.F. Gamaleya, Moscow, Russian Federation

Abstract. The study investigates the use of protatran compounds as growth stimulators for *Bacillus thuringiensis* bacteria, which are widely used as producers of biopesticides. Cultivation of the *Bacillus thuringiensis* strain subsp. *kurstaki* was carried out in a Luria-Bertani (LB) liquid medium. Protatrans (2-Me-C₆H₄OCH₂COO⁻ were added to the NN⁺(CH₂CH₂OH)₃ (1), 4-Cl-C₆H₄-SCH₂COO⁻NN(CHCHOH) (2) and 4-Cl-CSOCHCOO⁻NN⁺(CH₂CH₂OH)₃ (3) media in concentrations of 1×10⁻⁴–1×10⁻⁸wt %. The LB medium without the addition of compounds 1–3 was used as a control. Cultures were incubated at a temperature of 30°C for 24 hours. The number of *Bacillus thuringiensis* cells was determined by serial dilution. The maximum growth was observed in a medium containing 1×10⁻⁴wt % of protatran 3. The number of cells was almost 10 times (966.7%) higher than in the control. In media with 1×10⁻⁵, 1×10⁻⁶, 1×10⁻⁷ and 1×10⁻⁸ wt % of compound 3, the number of cells was 4–7 times higher than in the control (by 371.7–666.7%). Protatrans 1 and 2 had a positive effect on *Bacillus thuringiensis*, increasing the number of cells by 83–292% compared to control. Therefore, it was demonstrated for the first time that commercially available non-toxic protatran compounds in microconcentrations are powerful growth stimulators for the entomopathogenic bacteria *Bacillus thuringiensis*. This indicates the potential for significant improvement and cost reduction of biotechnology for the production of bacterial insecticides based on *Bacillus thuringiensis*, used in agriculture, forestry and homesteads to control harmful insects.

Keywords: *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, protatrans, cultivation, growth stimulation

Acknowledgements. Synthesis, physicochemical and spectroscopic studies of protatranes were carried out on the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Funding. Russian Science Foundation and the Government of the Irkutsk region (project no. 23-26-10007) supported this work.

For citation: Adamovich S.N., Vyatchina O.F., Rubanenko N.A., Oborina E.N., Katerinich M.D., Gritsenko I.M., et al. Protatrans – growth biostimulants for centomopathogenic bacteria *Bacillus thuringiensis*. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):55-64. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.898. EDN: CQBTMA.

ВВЕДЕНИЕ

Bacillus thuringiensis – грамположительная спорообразующая факультативно-анаэробная энтомопатогенная бактерия, способная образовывать параспоровальные кристаллические включения. Практическое использование *B. thuringiensis* для борьбы с насекомыми, наносящими вред сельскому хозяйству, началось с 30-х годов XX века, когда в Европе проводилась широкая международная кампания борьбы с кукурузным стебельковым мотыльком (*Pyrausta nubilalis* Hbn.) [1]. В настоящее время биопрепараты на основе *B. thuringiensis* занимают приоритетное место на рынке средств защиты растений, являясь наиболее эффективными и безопасными для окружающей среды [2].

Значительная часть препаратов для борьбы с чешуекрылыми насекомыми-вредителями производится на основе штаммов подвида *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki*.

Штаммы *B. thuringiensis* синтезируют кристаллические (Cry) и цитолитические (Cyt) токсины (δ-эндотоксины) в начале споруляции и во время стационарной фазы роста в виде параспоровальных кристаллических включений. Многие Cry-белки обладают инсектицидными свойствами, поражают насекомых из разных отрядов: Lepidoptera, Coleoptera, Hemiptera, Hymenoptera, Diptera [3]. Также Cry-белки проявляют токсичность против *Trichomonas vaginalis*, нематод, *Schistosoma japonicum*, некоторых представителей Gastropoda [4–8].

δ-Эндотоксины *B. thuringiensis* обладают антимикробной активностью по отношению к бактериальным и грибным патогенам сельскохозяйственных культур [9].

Вместе с тем другие белки (параспорины), продуцируемые в виде параспоральных кристаллов штаммами *B. thuringiensis*, не имеют известной мишени среди беспозвоночных. Некоторые из этой параспориновой группы Cry-белков проявляют сильную и специфическую цитотоксическую активность против раковых клеток человека [10].

Белки Сут составляют небольшую группу кристаллических белков с инсектицидной активностью в отношении некоторых личинок двукрылых, обладают общей цитолитической (гемолитической) активностью *in vitro* [11]. Некоторые токсины Cry, такие как Cry4A, Cry4B и Cry11A, действуют синергически с токсинами Сут против личинок двукрылых – переносчиков болезней человека [12].

При производстве биоинсектицидных препаратов на основе *B. thuringiensis* важным аспектом является увеличение продуктивности бактерии-продуцента. С этой целью могут быть использованы биологически активные вещества, которые при добавлении в питательную среду способны стимулировать рост *B. thuringiensis*.

Перспективными синтетическими стимуляторами роста являются «атраны» – силатраны, металлатраны, гидрометаллатраны, протатраны (рис. 1) [13–16].

Механизм физиологической активности (в частности, ростостимулирующее действие) атранов до конца не установлен. Однако предполагается, что, например, силатраны (M = Si) или протатраны (X = ArOCH₂COO⁻) в силу своего уникального трициклического строения и специфических свойств легко адсорбируются на поверхности биологических (клеточных) мембран за счет водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия с полярными группами белков и липидов (рис. 2). Далее протекает транспорт эссенциальных (необходимых для жизни) металлов (Si, Mg, Co, Zn и др.) или анионов биологически активных кислот внутрь клетки и их взаимодействие с молекулярными мишенями (рецепторами, ферментами) [14–16].

Как видно из рис. 1, протатраны и их аналоги представляют собой соли биогенных этаноламинов (триэтанолamina) и биологически активных (гет)арилхалькогенилуксусных кислот, объединенных в «атрановую» структуру.

Известно, что этаноламины участвуют в процессах внутриклеточного метаболизма. Они являются структурными единицами холина, ацетилхолина, фосфо-

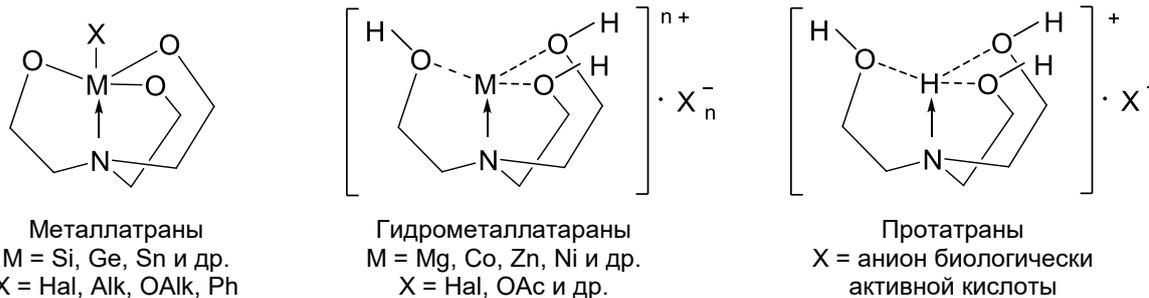


Рис. 1. Атраны

Fig. 1. Atranés

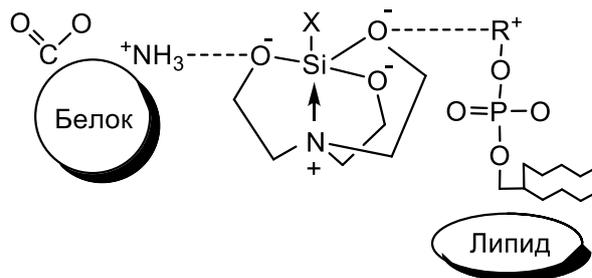


Рис. 2. Адсорбция силатранов на поверхности биологических мембран

Fig. 2. Silatranes adsorption on the surface of biological membranes

липидов, антигистаминных, противоаллергических и противораковых средств.

Арилхалькогенилуксусные кислоты ArYCH₂COOH (Y = O, S, Se, Te) обладают разнообразной биологической активностью и находят применение в медицине и сельском хозяйстве. Так, средства на основе арилоксиуксусных кислот (Y = O) используются в качестве стимуляторов роста растений (фитогормонов) и гербицидов. Серосодержащие кислоты (Y = S) также проявляют высокую и разнообразную фармакологическую активность [13, 14]. Недостатком препаратов на основе арилхалькогенилуксусных кислот (в отличие от протатранов) является их низкая растворимость и биодоступность.

Нами проведено изучение физико-химических и фармакокинетических свойств некоторых атранов, а также их биологической активности. Исследования показывают, что большинство атранов соответствуют правилу Липинского, обладают липофильностью, высокой желудочно-кишечной абсорбцией и биодоступностью. Все соединения хорошо растворимы в воде. Показано, что многие атраны обладают противоопухолевым действием, а также способностью стимулировать/ингибировать различные биологические процессы [14–16].

Преимуществами атранов является их низкая стоимость, высокая водорастворимость и биодоступность. Большинство этих соединений практически не токсичны и имеют LD₅₀ ≥ 4000–5000 мг/кг. Неоспоримым достоинством атранов является то, что их биологическая активность проявляется в микро- и даже нано-концентрациях (10⁻⁴–10⁻¹⁰% масс.). Атраны, в частности протатраны, способны оказывать значительное защитное и ростостимулирующее действие на животных, рыб, растения, а также микроорганизмы, например *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *spermophilorum*, *Listeria monocytogenes*, что может быть

применено в медицине, микробиологии и сельском хозяйстве [14–17].

Цель данной работы заключалась в том, чтобы оценить влияние ряда протатранов на рост штамма *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 кс и выявить эффективные концентрации, оказывающие ростостимулирующий эффект.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

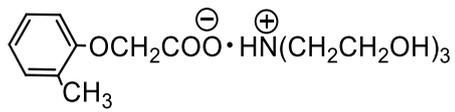
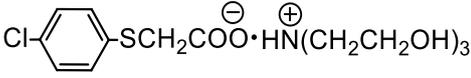
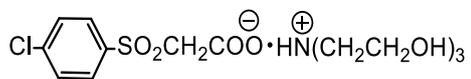
В качестве объекта исследования был выбран штамм *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 кс, выделенный из погибшей личинки лиственничной мухи (*Lasiomma laricicola* Karl.) (коллекция штаммов микроорганизмов кафедры микробиологии биолого-почвенного факультета Иркутского государственного университета) [18]. В качестве стимуляторов роста использовали трис(2-гидроксиэтил)аммоний арилхалькогенилацетаты, т.е. протатраны с общей формулой: $\text{ArYCH}_2\text{COO}^- \cdot \text{H}^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, где X = O, S, SO₂. Для исследования выбраны протатраны **1**, **2**, **3** (таблица). Выбор обусловлен тем, что соединения **1–3** ранее уже показывали высокую ростостимулирующую активность. Так, в микроконцентрациях (10⁻⁴–10⁻⁸% масс.) они увеличивали скорость роста других микроорганизмов, например бактерий-нефтедеструкторов *Rhodococcus erythropolis* в 2–16 раз [17]. При этом нами получен патент на ускоренный метод очистки объектов окружающей среды после их загрязнения нефтью или нефтепродуктами. Кроме того, изучено влияние 15-и трис(2-гидроксиэтил)аммониевых солей арил(индолил)окси(сульфанил)(сульфонил)уксусных кислот (протатранов) на рост штаммов стафилококков (*Staphylococcus aureus*), выделенных с кожи детей с аллергодерматозами. Всего проведено 240 исследований. Выявлена зависимость скорости роста штаммов *S. aureus* от строения аниона кислоты. Показано ускорение роста также в 2–16 раз, что может быть использовано в клинической микробиологии для экспресс-диагностики инфекций, вызванных *S. aureus* [15].

Для культивирования применяли жидкую среду LB состава, %: пептон – 1,0; дрожжевой экстракт – 0,5; NaCl – 1,0.

Для приготовления сред LB с содержанием протатранов 1×10⁻⁴, 1×10⁻⁵, 1×10⁻⁶, 1×10⁻⁷, 1×10⁻⁸% масс.

Протатраны 1–3

Protatranes 1–3

Номер соединения	Название*	Химическая формула
1	Трис(2-гидроксиэтил)аммоний 2-метилфенилоксиацетат	
2	Трис(2-гидроксиэтил)аммоний 4-хлорфенилсульфанилацетат	
3	Трис(2-гидроксиэтил)аммоний 4-хлорфенилсульфонилацетат	

Примечание. *Названия соединений приведены согласно формулировкам Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК; от англ.: International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC).

использовали следующую схему. Готовили матричные растворы протатранов с концентрацией 1×10⁻¹% масс. (раствор А); 1×10⁻²% масс. (раствор В) и 1×10⁻⁴% масс. (раствор С). Для получения среды с содержанием 1×10⁻⁴% масс. протатрана в 98,8 мл стерильной среды LB вносили 100 мкл матричного раствора А. Чтобы приготовить среду, содержащую 1×10⁻⁵% масс. протатрана, в 98,9 мл среды LB добавляли 10 мкл раствора А. Среду с концентрацией 1×10⁻⁶% масс. протатрана получали путем внесения 10 мкл раствора В в 98,9 мл среды LB. Среды с содержанием 1×10⁻⁷ и 1×10⁻⁸% масс. протатрана готовили, добавляя в колбы с 98,9 мл среды LB 100 и 10 мкл раствора С соответственно.

Среды засеивали 1 мл суспензии односуточной культуры *B. thuringiensis*, выращенной на среде LB. Контролем служила среда LB без добавления исследуемых протатранов. Культивирование проводили в стационарных условиях при температуре 30 °С в течение 24 ч. По истечении этого времени определяли количество клеток *B. thuringiensis* в испытуемых средах и контроле, используя метод серийных разведений с последующим высевом на плотную среду LB [19]. Посевы инкубировали при 30 °С 24 ч, затем проводили подсчет выросших колоний в чашках Петри. Количество клеток в 1 мл культуральной жидкости, КОЕ/мл, определяли по формуле:

$$T = \frac{a}{v} \times 10^n,$$

где T – количество клеток в 1 мл культуральной жидкости, КОЕ/мл; a – количество колоний, выросших после посева из данного разведения; v – объем суспензии, взятый для посева, мл; n – степень разведения.

Опыты проводились не менее чем в трех сериях. Для статистической обработки данных применяли пакет программ Statistica 5.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении влияния протатрана **1** на рост исследуемого штамма *B. thuringiensis* были получены следующие результаты. В питательной среде LB без внесения исследуемого соединения количество клеток за 24 ч увеличилось на порядок – с $(1,10 \pm 0,05) \times 10^6$ до $(1,3 \pm 0,10) \times 10^7$ КОЕ/мл. При добавлении в среду

для культивирования протатрана **1** существенное увеличение показателей роста отмечали только при самой высокой концентрации этого соединения – 1×10^{-4} % масс. При этом количество клеток было на 83,1% больше, чем в контроле, и составляло $(2,38 \pm 0,10) \times 10^7$ КОЕ/мл. При снижении концентрации протатрана **1** до 1×10^{-5} % масс. численность клеток культуры была на 44,6% выше, чем в контроле. В средах LB, содержащих 1×10^{-6} , 1×10^{-7} и 1×10^{-8} % масс. протатрана **1**, стимулирующего действия на рост *B. thuringiensis* не выявлено (рис. 3).

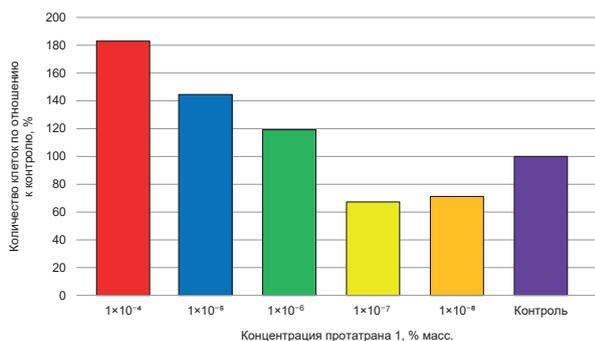


Рис. 3. Влияние протатрана 1 (концентрации 1×10^{-4} – 1×10^{-8} % масс.) на рост штамма *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 кс в среде LB

Fig. 3. Protatran 1 effect (concentrations 1×10^{-4} – 1×10^{-8} wt.) on *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 ks growth in LB medium

Наибольший ростостимулирующий эффект протатрана **2** по отношению к *B. thuringiensis* также отмечали при концентрации 1×10^{-4} % масс. При этом количество клеток бактерий достигало $(1,49 \pm 0,07) \times 10^8$ КОЕ/мл, что на 292,8% больше по сравнению с контролем. При более низких концентрациях соединения **2** положительное влияние на рост исследуемого штамма *B. thuringiensis* было менее выраженным. Так, в среде LB, содержащей 1×10^{-6} % масс. протатрана **2**, численность клеток составляла $(8,90 \pm 0,85) \times 10^7$ КОЕ/мл, что на 134,2% выше соответствующего показателя в контроле (рис. 4).

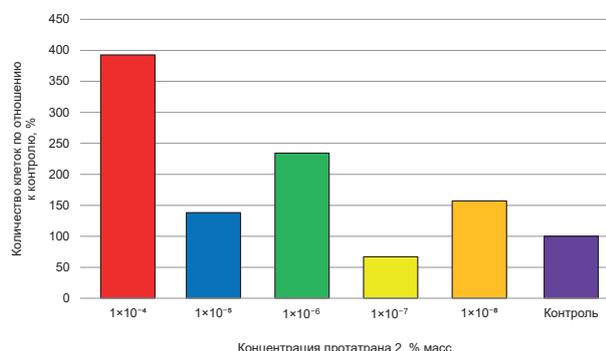


Рис. 4. Влияние протатрана 2 (концентрации 1×10^{-4} – 1×10^{-8} % масс.) на рост штамма *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 кс в среде LB

Fig. 4. Protatran 2 effect (concentrations 1×10^{-4} – 1×10^{-8} wt.) on *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 ks growth in LB medium

Выраженный стимулирующий эффект по отношению к *B. thuringiensis* обнаружен у протатрана **3**. Следует отметить, что протатран **3** оказывал положительное воздействие на рост штамма *B. thuringiensis* во всем диапазоне концентраций от 1×10^{-4} до 1×10^{-8} % масс. Наиболее высокие показатели роста отмечали в среде, содержащей 1×10^{-4} % масс. протатрана **3**. При этом количество клеток было почти в 10 раз (на 966,7%) выше по сравнению с контролем – $(1,60 \pm 0,15) \times 10^8$ и $(1,50 \pm 0,15) \times 10^7$ КОЕ/мл соответственно. Высокий выход биомассы исследуемой культуры *B. thuringiensis* был также в средах с добавлением 1×10^{-5} и 1×10^{-6} % масс. протатрана **3**. В этом случае численность клеток была больше, чем в контроле на 666,7 и 633,3% соответственно. Следует отметить, что по мере снижения концентрации протатрана **3** темпы прироста культуры снижались, хотя по-прежнему были выше, чем в контроле. Так, в среде с 1×10^{-7} % масс. протатрана **3** количество клеток превышало таковое в контроле на 526,7%, а в среде с 1×10^{-8} % масс. этого соединения – на 371,7% (рис. 5).

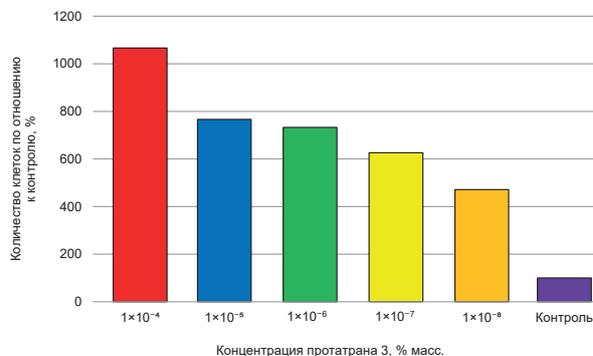


Рис. 5. Влияние протатрана 3 (концентрации 1×10^{-4} – 1×10^{-8} % масс.) на рост штамма *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 кс в среде LB

Fig. 5. Protatran 3 effect (concentrations 1×10^{-4} – 1×10^{-8} wt.) on *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 ks growth in LB medium

Таким образом, нами достигнута цель работы, а именно оценено влияние протатранов **1–3** на рост штамма *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 кс. Активность соединений **1–3** изменяется в ряду $1 < 2 < 3$. Примечательно, что серосодержащие протатраны **2** и **3** ($Y = S, SO_2$) оказались более активны по сравнению с кислородсодержащим соединением **1**, где $Y = O$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования впервые показали, что коммерчески доступные нетоксичные протатраны **1–3** в микроконцентрациях являются мощными стимуляторами роста *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki*. Наиболее выраженным стимулирующим действием при культивировании в среде LB обладает протатран **3**, который в диапазоне концентраций от 1×10^{-4} до 1×10^{-8} % масс. повышает скорость роста и приводит к увеличению выхода биомассы на 966,7–371,7% по сравнению с контролем. Протатраны **1** и **2** оказывали положительное влияние на рост *B. thuringiensis* при концентрации 1×10^{-4} % масс. – продуктивность

культуры была на 83,1–292,8% выше, чем в контроле. Это указывает на возможность значительного усовершенствования и удешевления биотехнологии производства бактериальных инсектицидов на основе

B. thuringiensis, используемых в сельском, лесном и личных приусадебных хозяйствах для борьбы с вредными насекомыми.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ibrahim M.A., Griko N., Junker M., Bulla L.A. *Bacillus thuringiensis*: a genomics and proteomics perspective // *Bioengineered Bugs*. 2010. Vol. 1, no. 1. P. 31–50. <https://doi.org/10.4161/bbug.1.1.10519>.
2. Sánchez-Yáñez J.M., Rico J.L., Ulíbarri G. *Bacillus thuringiensis* (Bt) is more than a special agent for biological control of pests // *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*. 2022. Vol. 9, no. 2. P. 33–39. DOI: 10.15406/jabb.2022.09.00282.
3. Palma L., Muñoz D., Berry C., Murillo J., Caballero P. *Bacillus thuringiensis* toxins: an overview of their biocidal activity // *Toxins*. 2014. Vol. 6, no. 12. P. 3296–3325. DOI: 10.3390/toxins6123296.
4. Kondo S., Mizuki E., Akao T., Ohba M. Antitrichomonal strains of *Bacillus thuringiensis* // *Parasitology Research*. 2002. Vol. 88. P. 1090–1092. DOI: 10.1007/s00436-002-0692-6.
5. Hu Y., Nguyen T.-T., Lee A.C.Y., Urban Jr. J.F., Miller M.M., Zhan B., et al. *Bacillus thuringiensis* Cry5B protein as a new pan-hookworm cure // *International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance*. 2018. Vol. 8, no. 2. P. 287–294. DOI: 10.1016/j.ijpddr.2018.05.001.
6. Mai L.T., Minh V.V., Tuan V.Ch., My P.T., Ha D.T., Trang L.V.Kh. Selection of *Bacillus thuringiensis* against pathogenic nematodes attacking pepper tree // *Biotekhnologiya*. 2020. Vol. 36, no. 3. P. 57–62. DOI: 10.21519/0234-2758-2020-36-3-57-62. EDN: NLUHZT.
7. Ali B.A., Salem H.H., Wang X.M., Huang T.H., Xie Q.D., Zhang X.Y. Effect of *Bacillus thuringiensis* var. *israelensis* endotoxin on the intermediate snail host of *Schistosoma japonicum* // *Current Research in Bacteriology*. 2010. Vol. 3, no. 1. P. 37–41. DOI: 10.3923/crb.2010.37.41.
8. Genena M., Fatma A.M., Genena M. Impact of eight bacterial isolates of *Bacillus thuringiensis* against the two land snails, *Monacha cantiana* and *Eobania vermiculata* (Gastropoda: Helicidae) // *Journal of Agricultural Sciences, Mansoura University*. 2008. Vol. 33, no. 7. P. 2853–2861. DOI: 10.21608/jppp.2008.217774.
9. Каменек Л.К., Каменек Д.В. *Bacillus thuringiensis*: механизм действия и пути использования: монография. Ульяновск: Изд-во УлГУ, 2015. 198 с. EDN: XDTOSR.
10. Ohba M., Mizuki E., Uemori A. Parasporin, a new anticancer protein group from *Bacillus thuringiensis* // *Anticancer Research*. 2009. Vol. 29, no. 1. P. 427–433.
11. Soberón M., López-Díaz J.A., Bravo A. Cyt toxins produced by *Bacillus thuringiensis*: a protein fold conserved in several pathogenic microorganisms // *Peptides*. 2013. Vol. 41. P. 87–93. DOI: 10.1016/j.peptides.2012.05.023.
12. Mendoza-Almanza G., Esparza-Ibarra E.L., Ayala-Luján J.L., Mercado-Reyes M., Godina-González S., Hernández-Barrales M., et al. The cytotoxic spectrum of *Bacillus thuringiensis* toxins: from insects to human cancer cells // *Toxins*. 2020. Vol. 12, no. 5. P. 301. DOI: 10.3390/toxins12050301.
13. Воронков М.Г., Барышок В.П. Атраны – новое поколение биологически активных веществ // *Вестник Российской академии наук*. 2010. Т. 80. N 11. С. 985–992. EDN: NUGTPB.
14. Adamovich S.N. New atranes and similar ionic complexes. Synthesis, structure, properties // *Applied Organometallic Chemistry*. 2019. Vol. 33, no. 7. P. e4940. DOI: 10.1002/aoc.4940.
15. Adamovich S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Vashchenko A.V. Silatrane-sulfonamide hybrids: synthesis, characterization, and evaluation of biological activity // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2022. Vol. 957. P. 122150. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122150.
16. Adamovich S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Rozentsveig I.B., Verpoort F. Synthesis, structure and biological activity of hydrometallatranes // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 358. P. 119213. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119213.
17. Pavlova O.N., Adamovich S.N., Novikova A.S., Gorskov A.G., Izosimova O.N., Ushakov I.A., et al. Protatranes, effective growth biostimulants of hydrocarbon-oxidizing bacteria from Lake Baikal, Russia // *Biotechnology Reports*. 2019. Vol. 24. P. e00371. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00371.
18. Вятчина О.Ф. Штаммы *Bacillus thuringiensis*, выделенные при эпизоотии лиственничной мухи (*Hylemyia laricicola*) в Камчатской области // *Сибирский экологический журнал*. 2004. Т. 11. N 4. С. 501–506. EDN: OWCCSB.
19. Rojas-Ruiz N.E., Sansinenea-Royano E., Cedillo-Ramirez M.L., Marsch-Moreno R., Sanchez-Alonso P., Vazquez-Cruz C. Analysis of *Bacillus thuringiensis* population dynamics and its interaction with *Pseudomonas fluorescens* in soil // *Jundishapur Journal of Microbiology*. 2015. Vol. 8, no. 9. P. e27953. <https://doi.org/10.5812/jjm.27953>.

REFERENCES

1. Ibrahim M.A., Griko N., Junker M., Bulla L.A. *Bacillus thuringiensis*: a genomics and proteomics perspective. *Bioengineered Bugs*. 2010;1(1):31-50. DOI: 10.4161/bbug.1.1.10519.
2. Sánchez-Yáñez J.M., Rico J.L., Ulíbarri G. *Bacillus thuringiensis* (Bt) is more than a special agent for biological control of pests. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*. 2022;9(2):33-39. DOI: 10.15406/jabb.2022.09.00282.
3. Palma L., Muñoz D., Berry C., Murillo J., Caballero P. *Bacillus thuringiensis* toxins: an overview of their biocidal activity. *Toxins*. 2014;6(12):3296-3325. DOI: 10.3390/toxins6123296.
4. Kondo S., Mizuki E., Akao T., Ohba M. Antitrichomonal strains of *Bacillus thuringiensis*. *Parasitology Research*. 2002;88:1090-1092. DOI: 10.1007/s00436-002-0692-6.
5. Hu Y., Nguyen T.-T., Lee A.C.Y., Urban Jr. J.F., Miller M.M., Zhan B., et al. *Bacillus thuringiensis* Cry5B protein as a new pan-hookworm cure. *International Journal for Parasitology: Drugs and Drug Resistance*. 2018;8(2):287-294. DOI: 10.1016/j.ijpddr.2018.05.001.
6. Mai L.T., Minh V.V., Tuan V.Ch., My P.T., Ha D.T., Trang L.V.Kh. Selection of *Bacillus thuringiensis* against

pathogenic nematodes attacking pepper tree. *Biotekhnologiya*. 2020;36(3):57-62. DOI: 10.21519/0234-2758-2020-36-3-57-62. EDN: NLUHZZ.

7. Ali B.A., Salem H.H., Wang X.M., Huang T.H., Xie Q.D., Zhang X.Y. Effect of *Bacillus thuringiensis* var. *israelensis* endotoxin on the intermediate snail host of *Schistosoma japonicum*. *Current Research in Bacteriology*. 2010;3(1):37-41. DOI: 10.3923/crb.2010.37.41.

8. Genena M., Fatma A.M., Genena M. Impact of eight bacterial isolates of *Bacillus thuringiensis* against the two land snails, *Monacha cantiana* and *Eobania vermiculata* (Gastropoda: Helicidae). *Journal of Agricultural Sciences, Mansoura University*. 2008;33(7):2853-2861. DOI: 10.21608/jppp.2008.217774.

9. Kamenek L.K., Kamenek D.V. *Bacillus thuringiensis: mechanism of action and uses*. Ulyanovsk: Ulyanovsk State University; 2015, 198 p. (In Russian). EDN: XDTOSR.

10. Ohba M., Mizuki E., Uemori A. Parasporin, a new anticancer protein group from *Bacillus thuringiensis*. *Anticancer Research*. 2009;29(1):427-433.

11. Soberón M., López-Díaz J.A., Bravo A. Cyt toxins produced by *Bacillus thuringiensis*: a protein fold conserved in several pathogenic microorganisms. *Peptides*. 2013;41:87-93. DOI: 10.1016/j.peptides.2012.05.023.

12. Mendoza-Almanza G., Esparza-Ibarra E.L., Ayala-Luján J.L., Mercado-Reyes M., Godina-González S., Hernández-Barrales M., et al. The cytotoxic spectrum of *Bacillus thuringiensis* toxins: from insects to human cancer cells. *Toxins*. 2020;12(5):301. DOI: 10.3390/toxins12050301.

13. Voronkov M.G., Baryshok V.P. Atranines as a new generation of biologically active substances. *Vestnik Ros-*

siiskoi akademii nauk. 2010;80(11):985-992. (In Russian). EDN: NUGTPB.

14. Adamovich S.N. New atranines and similar ionic complexes. Synthesis, structure, properties. *Applied Organometallic Chemistry*. 2019;33(7):e4940. DOI: 10.1002/aoc.4940.

15. Adamovich S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Vashchenko A.V. Silatrane-sulfonamide hybrids: synthesis, characterization, and evaluation of biological activity. *Journal Organometallic Chemistry*. 2022;957:122150. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122150.

16. Adamovich S.N., Ushakov I.A., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Rozentsveig I.B., Verpoort F. Synthesis, structure and biological activity of hydrometallatranes. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;358:119213. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119213.

17. Pavlova O.N., Adamovich S.N., Novikova A.S., Gorskov A.G., Izosimova O.N., Ushakov I.A., et al. Protatranes, effective growth biostimulants of hydrocarbon-oxidizing bacteria from Lake Baikal, Russia. *Biotechnology Reports*. 2019;24:e00371. DOI: 10.1016/j.btre.2019.e00371.

18. Vyatchina O.F. Strain *Bacillus thuringiensis* isolated during larch fly (*Hylemyia laricicola* Karl) epizootic in the Kamchatka district. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal*. 2004;11(4):501-506. (In Russian). EDN: OWCCSB.

19. Rojas-Ruiz N.E., Sansinenea-Royano E., Cedillo-Ramirez M.L., Marsch-Moreno R., Sanchez-Alonso P., Vazquez-Cruz C. Analysis of *Bacillus thuringiensis* population dynamics and its interaction with *Pseudomonas fluorescens* in soil. *Jundishapur Journal of Microbiology*. 2015;8(9):e27953. <https://doi.org/10.5812/jjm.27953>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Адамович Сергей Николаевич,

д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
mir@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1276-924X>

Вятчина Ольга Федоровна,

к.б.н., доцент, заведующий кафедрой,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
✉ olgairk3@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2205-1971>

Рубаненко Никита Андреевич,

лаборант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
nikita-rubanenko@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-9886-7472>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergei N. Adamovich,

Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
mir@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1276-924X>

Olga F. Vyatchina,

Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Head of the Department,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
✉ olgairk3@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2205-1971>

Nikita A. Rubanenko,

Laboratory Assistant,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
nikita-rubanenko@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-9886-7472>

Оборина Елизавета Николаевна,

к.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
oborina@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4770-3403>

Катеринич Максим Дмитриевич,

аспирант, младший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
maks.katerinich.1997@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2468-8036>

Гриценко Иван Михайлович,

инженер,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
ivan.gritsenko.67@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0007-7837-6584>

Джиоев Юрий Павлович,

к.б.н., ведущий научный сотрудник,
Иркутский государственный
медицинский университет,
664003, г. Иркутск, ул. Красного Восстания, 1,
Российская Федерация,
alanir07@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5410-5113>

Ушаков Игорь Алексеевич,

к.х.н., ведущий научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
ushakov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0176-1699>

Григорьева Анастасия Сергеевна,

лаборант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
nastuscha2011@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4636-0903>

Бугдаева Баира Андреевна,

лаборант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
bugdaeva2011@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0008-2139-1553>

Elizaveta N. Oborina,

Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
oborina@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4770-3403>

Maxim D. Katerinich,

Postgraduate Student, Junior Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
maks.katerinich.1997@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2468-8036>

Ivan M. Gritsenko,

Engineer,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ivan.gritsenko.67@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0007-7837-6584>

Yurii P. Dzhioev,

Cand. Sci. (Biology), Leading Researcher,
Irkutsk State Medical University,
1, Krasnogo Vosstaniya, St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
alanir07@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5410-5113>

Igor A. Ushakov,

Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ushakov@irioch.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0176-1699>

Anastasia S. Grigorieva,

Laboratory Assistant,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
nastuscha2011@yandex.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4636-0903>

Baira A. Bugdaeva,

Laboratory Assistant,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
bugdaeva2011@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0008-2139-1553>

Залуцкая Ксения Михайловна,
лаборант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
kseniazaluckaa2839@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0008-2972-3647>

Степаненко Лилия Александровна,
к.м.н., старший научный сотрудник,
Иркутский государственный
медицинский университет,
664003, г. Иркутск, ул. Красного Восстания, 1,
Российская Федерация,
steplia@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5792-7283>

Арефьева Надежда Александровна,
лаборант,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
arefieva.n4@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2222-4518>

Саловарова Валентина Петровна,
д.б.н., профессор, заведующий кафедрой,
Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,
Российская Федерация,
vsalovarova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3693-9058>

Злобин Владимир Игоревич,
д.м.н., профессор, академик РАН,
профессор,
Иркутский государственный
медицинский университет,
664003, г. Иркутск, ул. Красного Восстания, 1,
Российская Федерация,
главный научный сотрудник,
Национальный исследовательский центр
эпидемиологии и микробиологии
им. почетного академика Н.Ф. Гамалеи,
123098, г. Москва, ул. Гамалеи, 18,
Российская Федерация,
vizlobin@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0164-5113>

Вклад авторов

С.Н. Адамович – обсуждение полученных результатов, написание статьи.

О.Ф. Вятчина – предоставление штамма *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 кс, подбор и анализ литературы, подбор и разработка методики проведения экспериментов по изучению влияния протатранов на рост исследуемого штамма, анализ и обсуждение полученных результатов, написание статьи.

Kseniya M. Zalutskaya,
Laboratory Assistant,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
kseniazaluckaa2839@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0008-2972-3647>

Liliya A. Stepanenko,
Cand. Sci. (Medicine), Senior Researcher,
Irkutsk State Medical University,
1, Krasnogo Vosstaniya St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
steplia@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5792-7283>

Nadezhda A. Arefieva,
Laboratory Assistant,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
arefieva.n4@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2222-4518>

Valentina P. Salovarova,
Dr. Sci. (Biology), Professor,
Head of the Department,
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
vsalovarova@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-3693-9058>

Vladimir I. Zlobin,
Dr. Sci. (Medicine), Professor, Full Member of RAS,
Professor,
Irkutsk State Medical University,
1, Krasnogo Vosstaniya St., Irkutsk, 664003,
Russian Federation,
Chief Researcher,
National Research Centre for Epidemiology
and Microbiology named after Honorary
Academician N.F. Gamaleya,
18, Gamaleya St., Moscow, 123098,
Russian Federation,
vizlobin@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0164-5113>

Contribution of the authors

Sergei N. Adamovich – discussion of the results obtained, writing the manuscript.

Olga F. Vyatchina – provision of *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* 7-14 ks strain, selection and analysis of literature, selection and development of experimental methods to study the protatrans effect on the growth of the strain under study, analysis and discussion of the results obtained, writing the manuscript.

Н.А. Рубаненко – проведение экспериментальных работ по изучению влияния протатранов на рост исследуемого штамма *Bacillus thuringiensis*, анализ и обсуждение полученных результатов.

Е.Н. Оборина, М.Д. Катеринич, И.М. Гриценко – выполнение работы по синтезу протатранов.

Ю.П. Джиоев – разработка концепции и методологии, аналитическая работа по обзорному материалу *Bacillus thuringiensis* и выводам результатов исследования.

И.А. Ушаков – выполнение работы по синтезу протатранов, обсуждение полученных результатов.

А.С. Григорьева – поддержание музея культур *Bacillus thuringiensis*, стерилизация питательных сред и микробиологической посуды.

Б.А. Бугдаева, К.М. Залуцкая – приготовление питательных сред и микробиологической посуды.

Л.А. Степаненко – анализ и обработка материала, редактирование текста статьи.

Н.А. Арефьева – сбор обзорного материала по *Bacillus thuringiensis* и его аналитическая обработка.

В.П. Саловарова – консультационная поддержка тематики исследования и оценка актуальности и важности исследования по данной теме.

В.И. Злобин – консультационное редактирование текста и утверждение окончательного варианта статьи.

Nikita A. Rubanenko – experimental work to study the protatranes effect on the *Bacillus thuringiensis* growth, analysis and discussion of the results obtained.

Elizaveta N. Oborina, Maxim D. Katerinich, Ivan M. Gritsenko – synthesis of protatranes.

Yurii P. Dzhioev – concept and methodology development, analytical work on the review material of *Bacillus thuringiensis* and conclusions of the research results.

Igor A. Ushakov – protatranes synthesis, discussion of the obtained results.

Anastasia S. Grigorieva – maintaining a museum of *Bacillus thuringiensis* cultures, sterilizing nutrient media and microbiological glassware.

Baira A. Bugdaeva, Kseniya M. Zalutskaya – preparation of nutrient media and microbiological glassware.

Liliya A. Stepanenko – analysis and processing of material, editing the text of the manuscript.

Nadezhda A. Arefieva – collection and analysis of review material on *Bacillus thuringiensis*.

Valentina P. Salovarova – consulting support of the research topic and assessment of the relevance and importance of research.

Vladimir I. Zlobin – consultative text editing and approval of the final version of the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 25.04.2023.
Одобрена после рецензирования 08.11.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 25.04.2023.
Approved after reviewing 08.11.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 582.711.16:581.19(571.1)
EDN: OIERME
DOI: 10.21285/achb.899



Биологически активные вещества некоторых очитковых (Sedoideae), культивируемых в условиях Западной Сибири

Т.И. Фомина✉, Т.А. Кукушкина

Центральный сибирский ботанический сад СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация

Аннотация. Представители подсемейства очитковых (Sedoideae) издавна используются как лекарственные растения. Биохимический состав большинства видов изучен недостаточно, что препятствует применению очитков в фармакологии и медицине. Цель настоящей работы состояла в определении количественного содержания основных групп биологически активных веществ в надземной части очитков в начале и конце вегетационного периода. Исследовали свежесобранное сырье – вегетативные побеги следующих видов: *Aizopsis aizoon* (L.) Grulich, *Aizopsis hybrida* (L.) Grulich, *Aizopsis kurilensis* (Vorosch.) S. Gontch., *Hylotelephium ewersii* (Ledeb.) H. Ohba, *Sedum acre* L., *Sedum album* L., *Sedum hispanicum* L., *Sedum reflexum* L., *Sedum rupestre* L. и *Sedum spurium* M. Bieb. Использовали общепринятые методы фитохимического анализа. Содержание сухих веществ определяли высушиванием 1 г сырья до постоянной массы. Количество фенольных соединений, пектиновых веществ, общих сахаров определяли спектрофотометрическим методом в этанольных экстрактах, рассчитывая показатели на массу абсолютно сухого сырья. Концентрацию аскорбиновой кислоты определяли в сырой массе сырья титриметрическим методом. Установлено содержание сухих веществ (7,22–18,98%), катехинов (0,14–6,01 мг%), флавонолов (0,59–3,11%), танинов (4,44–26,73%), пектинов (0,14–3,51%), протопектинов (3,10–11,82%), общих сахаров (10,25–57,96%), аскорбиновой кислоты (43,4–94,4 мг%). Выявлена тенденция накопления фенольных соединений, сахаров, сухих веществ и снижения содержания пектиновых полисахаридов к концу вегетационного периода. Результаты свидетельствуют о перспективах культивирования очитков как источника различных биоактивных соединений.

Ключевые слова: Sedoideae, очитки, биологически активные вещества, вегетация

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания по проекту АААА-А21-121011290025-2 «Оценка морфогенетического потенциала популяций растений Северной Азии экспериментальными методами». При подготовке статьи использовались материалы биоресурсной научной коллекции Центрального сибирского ботанического сада СО РАН – USU 440534 «Коллекции живых растений в открытом и закрытом грунте».

Для цитирования: Фомина Т.И., Кукушкина Т.А. Биологически активные вещества некоторых очитковых (Sedoideae), культивируемых в условиях Западной Сибири // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 65–71. DOI: 10.21285/achb.899. EDN: OIERME.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Biologically active compounds in selected Sempervivoideae (Sedoideae) cultivated in Western Siberia

Tatiana I. Fomina✉, Tatiana A. Kukushkina

Central Siberian Botanical Garden SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

Abstract. Although representative species of the Oчитaceae subfamily (Sedoideae) have long been used as medicinal plants, the biochemical composition of most species remains understudied. This hinders their use in pharmacology and medicine. This study quantifies the content of the main groups of biologically active substances in the aboveground part of the Sempervivoideae at the beginning and end of the vegetation period. Freshly harvested vegetative shoots of the following species (raw materials) were examined: *Aizopsis aizoon* (L.) Grulich, *Aizopsis hybrida* (L.) Grulich, *Aizopsis kurilensis* (Vorosch.) S. Gontch., *Hylotelephium ewersii* (Ledeb.) H. Ohba, *Sedum acre* L., *Sedum*

© Фомина Т.И., Кукушкина Т.А., 2024

album L., Sedum hispanicum L., Sedum reflexum L., Sedum rupestre L. and Sedum spurium M. Bieb. Conventional methods of phytochemical analysis were used. The solid content was determined by drying 1 g of raw materials to a constant weight. The amount of phenolic compounds, pectin substances and total sugars was determined by the spectrophotometric method in ethanolic extracts by calculating the indicators relative to the solid mass of the raw materials. Titrimetric analysis was used to determine the concentration of ascorbic acid in the wet weight of the raw material. The content of solid (7.22–18.98%), catechins (0.14–6.01 mg%), flavonols (0.59–3.11%), tannins (4.44–26.73%), pectins (0.14–3.51%), protopectins (3.10–11.82%), total sugars (10.25–57.96%) and ascorbic acid (43.4–94.4 mg%) was determined. The tendency to accumulate phenolic compounds, sugars and solids, along with a decrease in the content of pectin polysaccharides, by the end of the vegetation was revealed. The results indicate the potential for the cultivation of Sempervivoideae as a source of various bioactive compounds.

Keywords: Sedoideae, Sempervivoideae, biologically active compounds, vegetation

Funding. The study was carried out within the framework of the state assignment under the project AAAA-A21-121011290025-2 “Morphogenetic potential assessment of plant populations in North Asia using experimental methods”. When preparing the article, materials from the bioresource scientific collection of the Central Siberian Botanical Garden SB RAS were used – USU 440534 “Collection of living plants in open and closed ground”.

For citation: Fomina T.I., Kukushkina T.A. Biologically active compounds in selected Sempervivoideae (Sedoideae) cultivated in Western Siberia. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):65-71. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.899. EDN: OIERME.

ВВЕДЕНИЕ

К подсемейству очитковых (Sedoideae) семейства Толстянковые (Crassulaceae) относят представителей родов Живучник – *Aizopsis* Grulich, Очитник – *Hylotelephium* H. Ohba и Очиток – *Sedum* L.¹, которые ранее принадлежали к одному роду и до настоящего времени в литературе нередко объединяются под общим названием «очитки». Эти растения с давних времен известны своими лечебными свойствами: кровоостанавливающими, ранозаживляющими, противовоспалительными, благодаря которым используются в народной медицине и гомеопатии разных стран. Препараты и свежий сок из надземной части очитков применяют наружно при ожогах и ранах, кожных болезнях, а внутрь – для лечения различных инфекций, эпилепсии, гипертонии, гепатитов, а также в качестве общетонизирующего средства².

Современные исследования подтверждают высокую противомикробную, противовоспалительную и антиоксидантную активность экстрактов из надземных органов очитков [1–4]. Она обусловлена содержанием комплекса биологически активных веществ, прежде всего фенольных соединений (флавоноидов, танинов, органических кислот) и тритерпеновых сапонинов. Кроме того, в растениях некоторых видов обнаружены небольшие количества алкалоидов [5]. Установлено, что полисахариды из очитков оказывают гепатопротекторное и противоопухолевое действие [6], а также выраженный гемостатический эффект [7].

В целом обзор литературных источников показывает недостаточную биохимическую изученность большинства очитков, ограничивающую их использование в качестве сырья для получения лекарственных препаратов и натуральных биодобавок. Доступные сведения по количественному содержанию и динамике групп биоактивных соединений в течение периода вегетации у различных видов весьма ограничены. Наше исследование надземной части растений в фазу цве-

тения у 8 видов очитков выявило высокое содержание фенольных соединений, пектиновых веществ, сахаров и аскорбиновой кислоты [8].

Цель настоящего исследования заключалась в определении содержания основных групп биологически активных веществ в вегетативных побегах 10 видов очитков в начале и конце вегетационного периода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили в Центральном сибирском ботаническом саду СО РАН (г. Новосибирск, Россия) в 2021 г. Объектами послужили следующие виды: *Aizopsis aizoon* (L.) Grulich, *A. hybrida* (L.) Grulich, *A. kurilensis* (Vorosch.) S. Gontch.; *Hylotelephium ewersii* (Ledeb.) H. Ohba; *Sedum acre* L., *S. album* L., *S. hispanicum* L., *S. reflexum* L., *S. rupestre* L. и *S. spurium* M. Bieb. В коллекции ботанического сада растения очитков выращиваются на открытом участке с легкими оподзоленными почвами и естественным увлажнением. Агротехнические мероприятия включают мульчирование посадок торфом и регулярные прополки в течение вегетационного периода.

Большинство исследованных очитков – почвопокровные виды с весенне-летне-зимнезеленым феноритмотипом: их ползучие надземные побеги перезимовывают с зелеными листьями, а вегетация длится от снега и до снега. *A. aizoon* и *H. ewersii* относятся к весенне-летнезеленым видам, отрастающим в конце апреля, но вегетация у первого заканчивается в середине сентября, а у второго – с наступлением сильных заморозков в октябре.

Фитохимическому анализу подвергали свежесобранные вегетативные побеги в начале активной вегетации весной и в конце вегетации осенью (у зимнезеленых видов). Содержание сухих веществ определяли высушиванием 1 г сырья при температуре 100–105 °С до постоянной массы. Количество фенольных соединений (катехинов, флавонолов, танинов), пектиновых

¹Малышев Л.И., Доронькин В.М., Зуев В.В., Власова Н.В., Никифорова О.Д., Овчинникова С.В. [и др.]. Конспект флоры Азиатской России. Сосудистые растения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 640 с. EDN: QKVBGF.

²Растительные ресурсы СССР. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства Caprifoliaceae – Plantaginaceae: справочник / сост. Т.А. Орлова и др. Л.: Наука, 1990. 325 с.

веществ и общих сахаров устанавливали спектрофотометрически в этанольных экстрактах.

Определение катехинов основано на их способности давать малиновое окрашивание с раствором ванилина в концентрированной соляной кислоте. Оптическую плотность раствора измеряли при длине волны 504 нм; количественное содержание катехинов в пробе устанавливали по калибровочной кривой, построенной по (\pm)-катехину фирмы Sigma-Aldrich (США) [9]. Определение флавонолов основано на реакции комплексообразования с хлоридом алюминия. Плотность раствора измеряли при длине волны 415 нм; концентрацию флавонолов рассчитывали по рутину фирмы Chemapol (Чехия) [10]. Содержание танинов (гидролизуемых дубильных веществ) определяли с использованием 2%-го водного раствора аммония молибденовокислого. Интенсивность полученной окраски измеряли при длине волны 420 нм, расчет дубильных веществ производили по стандартному образцу танина Sigma-Aldrich [11].

Для определения количества общих сахаров использовали метод, основанный на восстановлении феррицианида калия редуцирующими сахарами в щелочной среде до ферроцианида. Последний в присутствии желатина образует с сернокислым железом устойчивую синюю окраску, интенсивность которой измеряли при длине волны 690 нм; количество сахаров определяли по калибровочному графику, построенному по глюкозе. Концентрацию в пробах аскорбиновой кислоты определяли титриметрическим методом с использованием реакции Тильманса [12].

Содержание пектиновых веществ (пектинов и протопектинов) выявляли бескарбазольным методом,

основанным на получении специфического желто-оранжевого окрашивания уроновых кислот с тимолом в сернокислой среде. Для получения воспроизводимых результатов из сырья удаляли сахара: измельченную навеску растительного образца массой 2–3 г трехкратно экстрагировали горячим 80%-м этанолом в соотношении 1:10 на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 20–30 мин. Отфильтрованную пробу высушивали при 50 °С до исчезновения запаха спирта. Сначала извлекали водой пектины, затем гидролизовали протопектины. После реакции с тимолом плотность окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре фирмы Agilent 8453 (США) при длине волны 480 нм в кювете с рабочей длиной 1 см. Количественное содержание пектиновых веществ определяли по калибровочной кривой, построенной по галактуроновой кислоте фирмы Merck (Германия) [13].

Все биохимические показатели, кроме аскорбиновой кислоты, рассчитаны на массу абсолютно сухого сырья. Определение содержания биологически активных веществ проводилось в трехкратной повторности. Данные представлены в виде среднего арифметического значения с ошибкой ($M \pm m$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из важнейших групп вторичных метаболитов с высокой биологической активностью являются фенольные соединения. В растениях они служат фактором устойчивости к низким температурам и засухе [14, 15], а на организм человека оказывают выраженное антиоксидантное и противовоспалительное действие [16, 17]. У исследованных очитков фенольный комплекс представлен

Содержание биологически активных веществ в вегетативных побегах очитков

Content of biologically active substances in the vegetative shoots of stonecrops

Вид	Влажность, %	Флавонолы, %	Танины, %	Катехины, мг%	Пектины, %	Протопектины, %	Сахара, %
<i>Aizopsis aizoon*</i>	91,34 \pm 3,10	0,59 \pm 0,01	17,67 \pm 0,52	1,48 \pm 0,02	2,27 \pm 0,11	7,02 \pm 0,24	24,02 \pm 0,74
<i>Aizopsis hybridum</i>	86,38 \pm 2,19	1,25 \pm 0,02	12,56 \pm 0,35	1,53 \pm 0,02	1,30 \pm 0,05	11,82 \pm 0,16	24,45 \pm 0,78
	85,37 \pm 2,51	3,06 \pm 0,05	24,37 \pm 0,52	3,88 \pm 0,04	0,50 \pm 0,01	4,70 \pm 0,01	57,96 \pm 1,24
<i>Aizopsis kurilense</i>	88,54 \pm 2,21	1,27 \pm 0,03	21,82 \pm 0,94	2,80 \pm 0,01	1,16 \pm 0,04	6,33 \pm 0,30	26,88 \pm 0,85
	81,02 \pm 1,96	1,54 \pm 0,02	26,73 \pm 0,76	6,01 \pm 0,05	1,21 \pm 0,05	5,11 \pm 0,16	54,53 \pm 1,40
<i>Hylotelephium ewersii*</i>	91,80 \pm 3,07	3,11 \pm 0,08	11,58 \pm 0,28	0,54 \pm 0,02	3,51 \pm 0,11	8,83 \pm 0,15	14,63 \pm 0,31
<i>Sedum acre**</i>	86,38 \pm 2,43	1,35 \pm 0,03	6,10 \pm 0,09	0,54 \pm 0,01	1,17 \pm 0,01	4,37 \pm 0,12	30,18 \pm 0,72
<i>Sedum album</i>	92,78 \pm 2,08	1,05 \pm 0,02	12,74 \pm 0,21	2,77 \pm 0,08	2,82 \pm 0,01	11,01 \pm 0,39	10,25 \pm 0,23
	87,94 \pm 1,89	0,74 \pm 0,01	6,36 \pm 0,08	0,14 \pm 0,01	0,80 \pm 0,03	4,38 \pm 0,14	18,82 \pm 0,35
<i>Sedum hispanicum</i>	89,34 \pm 2,11	2,20 \pm 0,04	4,44 \pm 0,11	0,84 \pm 0,01	1,26 \pm 0,05	11,79 \pm 0,30	22,89 \pm 0,65
	81,04 \pm 2,02	2,44 \pm 0,03	5,23 \pm 0,06	0,62 \pm 0,01	0,14 \pm 0,00	3,10 \pm 0,07	35,12 \pm 0,52
<i>Sedum reflexum**</i>	89,26 \pm 2,71	1,03 \pm 0,02	12,41 \pm 0,11	4,15 \pm 0,01	0,79 \pm 0,01	5,00 \pm 0,14	48,69 \pm 1,22
<i>Sedum rupestre</i>	85,64 \pm 2,16	1,77 \pm 0,04	12,53 \pm 0,31	2,47 \pm 0,02	1,79 \pm 0,07	5,78 \pm 0,01	22,08 \pm 0,68
	83,01 \pm 2,12	2,03 \pm 0,03	11,49 \pm 0,15	4,36 \pm 0,02	0,51 \pm 0,02	3,32 \pm 0,13	32,96 \pm 0,60
<i>Sedum spurium</i>	88,94 \pm 2,10	1,03 \pm 0,02	17,90 \pm 0,43	1,56 \pm 0,02	1,84 \pm 0,01	7,50 \pm 0,16	24,41 \pm 0,71
	81,12 \pm 2,25	0,83 \pm 0,02	12,46 \pm 0,13	2,04 \pm 0,02	0,36 \pm 0,02	4,92 \pm 0,08	47,62 \pm 1,10

Примечание. Даты сбора сырья для всех образцов – 20 мая и 27 октября 2021 г. * – Данные для первого срока сбора сырья, ** – для второго срока. Все показатели, за исключением аскорбиновой кислоты, рассчитаны на абсолютно сухую массу сырья.

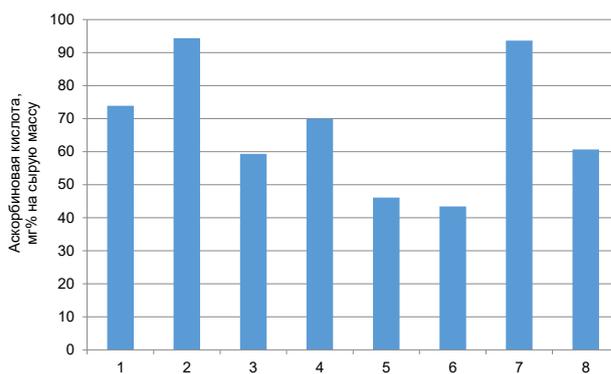
катехинами, флавонолами, танинами (таблица). Содержание этих веществ варьирует в широком межвидовом диапазоне. Количество катехинов незначительное, от 0,14 до 6,01 мг% на сухую массу, при этом наибольшие значения определены (в порядке убывания) у *A. kurilense*, *S. rupestre* и *S. reflexum* для срока окончания вегетации.

Количество флавонолов составляет 0,59–3,11% с максимумом у *H. ewersii* и *A. hybrida* осенью. Вегетативные побеги большинства очитков отличаются высоким содержанием танинов, как правило, на уровне 13–18%. *A. kurilensis* по способности к накоплению дубильных веществ заметно превосходит другие виды, тогда как *S. hispanicum*, напротив, существенно уступает. Полученные данные позволяют оценивать очитки как растения с высоким содержанием фенольных соединений, что подтверждается и другими исследованиями [18]. Индивидуальная изменчивость количества катехинов, флавонолов и танинов в течение сезона имеет разнонаправленный характер и различную величину – от незначительных колебаний до двукратных.

Установлено, что содержание сухих веществ у очитков значительно варьирует на межвидовом уровне и в течение сезона. Весной в быстрорастущих побегах количество сухих веществ (основная доля которых приходится на углеводы) составляет 7,22–14,36%. При подготовке к периоду зимнего покоя оводненность тканей в зимующих побегах резко снижается, соответственно, содержание сухих веществ возрастает, достигая почти 19%.

Вегетативные побеги очитков отличаются высоким содержанием моно- и олигосахаридов. Известно, что в водозапасающих тканях этих суккулентов присутствуют глюкоза, ксилоза, фруктоза, сахароза и рафиноза, а также характерный для толстянковых сахар – седо-гептулоза². У исследованных видов содержание общих сахаров составляет 10,25–26,88% весной и возрастает до 18,82–57,96% при подготовке к периоду зимнего покоя. Интенсивный синтез сахаров осенью связан с важной ролью этих метаболитов в формировании зимостойкости [19].

Впервые у очитков определено количественное содержание пектиновых веществ. Пектиновые полисахариды присутствуют в клеточных стенках растений (в основном в нерастворимой форме протопектинов) в качестве функционально-структурных компонентов и составляют совместно с сахарами основную долю сухих веществ. Они играют роль в формировании засухоустойчивости у растений, а в отношении организма человека действуют как энтеросорбенты. В последнее время интерес к этим биоактивным веществам значительно возрос в связи с установленным их иммуномодулирующим, гипогликемическим и антиканцерогенным эффектом [5, 20, 21]. Количество пектинов в вегетативных побегах очитков достигает 3,51%, а протопектинов – в несколько раз больше, до 11,82%. По сравнению с весенним периодом активной вегетации осенью отмечается снижение содержания пектиновых полисахаридов, обусловленное их гидратацией с наступлением холодов [19]. Межвидовая вариабельность содержания пектиновых веществ больше, чем их сезонные колебания на видовом уровне. Повышенным содержанием пектиновых веществ выделяются побеги *A. hybridum*, *S. hispanicum*, *S. album*.



Содержание аскорбиновой кислоты в вегетативных побегах очитков (21 мая 2021 г.): 1 – *Aizopsis aizoon*; 2 – *Aizopsis hybrida*; 3 – *Aizopsis kurilensis*; 4 – *Hylotelephium ewersii*; 5 – *Sedum album*; 6 – *Sedum hispanicum*; 7 – *Sedum rupestre*; 8 – *Sedum spurium*

Ascorbic acid content in the vegetative shoots of stonecrops (May 21, 2021): 1 – *Aizopsis aizoon*; 2 – *Aizopsis hybrida*; 3 – *Aizopsis kurilensis*; 4 – *Hylotelephium ewersii*; 5 – *Sedum album*; 6 – *Sedum hispanicum*; 7 – *Sedum rupestre*; 8 – *Sedum spurium*

Содержание аскорбиновой кислоты в вегетативных побегах очитков варьирует от 43,4 до 94,4% (рисунок) с наибольшими значениями для *A. hybrida* и *S. rupestre*, а наименьшими – для *S. album* и *S. hispanicum*.

Сравнение результатов исследования с данными, полученными нами ранее [8], выявило некоторые особенности динамики групп биоактивных веществ у очитков в течение вегетационного периода. Содержание катехинов и флавонолов, как правило, выше в цветущих побегах, танинов же накапливается больше в вегетативных побегах. Количество пектиновых веществ весной выше, но осенью ниже по сравнению с фазой цветения. Содержание аскорбиновой кислоты в растениях очитков в основном возрастает с весны до фазы цветения. Уровень синтеза сахаров весной соответствует или немного превышает таковой у цветущих растений, тогда как осенью отмечается значительный рост. Тем не менее в большинстве случаев динамика метаболитов на межвидовом уровне не является однонаправленной, а отражает видовую специфику обмена вторичных метаболитов в ответ на колебания погодных факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вегетативные побеги очитков, культивируемых в Новосибирске, характеризуются сравнительно высоким содержанием фенольных соединений, аскорбиновой кислоты, пектиновых полисахаридов, общих сахаров. Количественное содержание основных групп биоактивных веществ отличается, как правило, значительной межвидовой и индивидуальной изменчивостью. Динамика вторичных метаболитов в течение сезона имеет разнонаправленный характер вследствие видовой специфики, проявляющейся как неодинаковая физиологическая реакция видов на внешние условия. При этом содержание сахаров у всех исследованных видов осенью в сравнении с весной однозначно возрастает, а количество пектиновых полисахаридов снижается, что связано с важной ролью этих веществ

в формировании зимостойкости. Содержание сухих веществ в период активной вегетации весной более высокое. Интенсивность синтеза фенольных соединений в целом выше в конце вегетационного периода. Из изученных очитков более высоким содержанием различных групп биоактивных веществ отличаются

виды *Aizopsis*, *S. spurium*, *S. rupestre*. Полученные данные позволяют заключить, что вегетативные побеги очитков (надземная зеленая масса) могут служить потенциальным источником сырья для получения фенольных веществ и других биологически активных соединений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Plastun V.O., Raikova S.V., Durnova N.A., Zараeva N.V., Golikov A.G. Comparative analysis of the antimicrobial activity of extracts from two stonecrop species (*Sedum maximum* (L.) Hoffm. and *S. telephium* L.) // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2018. Vol. 51, no. 10. P. 918–921. DOI: 10.1007/s11094-018-1716-6.
2. Xu F., Cao S., Wang C., Wang K., Wei Y., Shao X., et al. Antimicrobial activity of flavonoids from *Sedum aizoon* L. against *Aeromonas* in culture medium and in frozen pork // *Food Science & Nutrition*. 2019. Vol. 7, no. 10. P. 3224–3232. DOI: 10.1002/fsn3.1178.
3. Trabsa H., Krach I., Boussoulim N., Ouhida S., Arrar L., Baghiani A. Evaluation of anti-inflammatory and antioxidant activities of *Sedum sediforme* extracts // *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 2020. Vol. 19, no. 10. P. 2109–2114. DOI: 10.4314/tjpr.v19i10.14.
4. Canli K., Bozyel M.E., Benek A., Yetgin A., Akata I., Altuner E.M. Screening of *in vitro* antimicrobial activity of *Sedum hispanicum* ethanol extract and determination of its biochemical composition // *Fresenius Environmental Bulletin*. 2021. Vol. 30, no. 11A. P. 12614–12619.
5. Hassan M.H.A., Elwekeel A., Moawad A., Affi N., Amin E., El Amir D. Phytochemical constituents and biological activity of selected genera of family Crassulaceae: a review // *South African Journal of Botany*. 2021. Vol. 141. P. 383–404. DOI: 10.1016/j.sajb.2021.05.016.
6. Zhang X., Bi C., Chen Q., Xu H., Shi H., Li X. Structure elucidation of arabinogalactoglucon isolated from *Sedum sarmentosum* Bunge and its inhibition on hepatocellular carcinoma cells *in vitro* // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 180. P. 152–160. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.03.051.
7. Ebrahimi F., Torbati M., Mahmoudi J., Valizadeh H. Medicinal plants as potential hemostatic agents // *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2020. Vol. 23, no. 1. P. 10–23. DOI: 10.18433/jpps30446.
8. Фомина Т.И., Кукушкина Т.А. Содержание биологически активных веществ в надземной части некоторых очитковых (*Sedoideae*) // *Химия растительного сырья*. 2022. N 4. С. 191–197. DOI: 10.14258/jcprm.20220411300. EDN: USAKGS.
9. Кукушкина Т.А., Зыков А.А., Обухова Л.А. Манжетка обыкновенная (*Alchemilla vulgaris* L.) как источник лекарственных средств // *Актуальные проблемы создания новых лекарственных препаратов природного происхождения: материалы VII Междунар. съезда «Фитофарм-2003»* (г. Санкт-Петербург, 3–5 июля 2003 г.). СПб.: Фитофарм, 2003. С. 64–69.
10. Беликов В.В., Шрайбер М.С. Методы анализа флавоноидных соединений // *Фармация*. 1970. N 1. С. 66–72.
11. Федосеева Л.М. Изучение дубильных веществ подземных и надземных вегетативных органов бадана толстолистного (*Bergenia crassifolia* (L.) Fitch.), произрастающего на Алтае // *Химия растительного сырья*. 2005. N 2. С. 45–50. EDN: HYIMRB.
12. Методы биохимического исследования растений / ред. А.И. Ермаков. Л.: Агропромиздат, 1987. 429 с.
13. Кривенцов В.И. Бескарбазольный метод количественного спектрофотометрического определения пектиновых веществ // *Сборник научных трудов Государственного Никитского ботанического сада*. 1989. Т. 109. С. 128–137.
14. Губанова Т.Б. Особенности накопления некоторых биологически активных веществ у стеблевых и листовых суккулентов с контрастной степенью морозостойкости // *Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада*. 2015. N 115. С. 61–66. EDN: UJVAGX.
15. Koźmińska A., Hassan M.A., Wiszniewska A., Hanus-Fajerska E., Boscaiu M., Vicente O. Responses of succulents to drought: comparative analysis of four *Sedum* (*Crassulaceae*) species // *Scientia Horticulturae*. 2019. Vol. 243. P. 235–242. DOI: 10.1016/j.scienta.2018.08.028.
16. Baskar V., Venkatesh R., Ramalingam S. Flavonoids (antioxidants systems) in higher plants and their response to stresses // *Antioxidants and antioxidant enzymes in higher plants* / eds D. Gupta, J. Palma, F. Corpas. Cham: Springer, 2018. P. 253–268. DOI: 10.1007/978-3-319-75088-0_12.
17. Wang T.-Y., Li Q., Bi K.-S. Bioactive flavonoids in medicinal plants: structure, activity and biological fate // *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2018. Vol. 13, no. 1. P. 12–23. DOI: 10.1016/j.ajps.2017.08.004.
18. Карпук В.В., Поликсенова В.Д., Шевелева О.А., Асинова М.И., Иванова А.В. Слизи, флавоноиды, танины в листьях суккулентов: содержание и локализация // *Актуальные проблемы изучения и сохранения фито- и микобиоты: материалы III Междунар. науч.-практ. конф.* (г. Минск, 11–13 ноября 2020 г.). Минск: Изд-во БГУ, 2020. С. 41–45. EDN: RCOOYK.
19. Губанова Т.Б. Особенности углеводного обмена видов рода *Sedum* L. в связи с низкотемпературной устойчивостью // *Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада*. 2008. Вып. 96. С. 68–70. EDN: ULGJRB.
20. Minzanova S.T., Mironov V.F., Arkhipova D.M., Khabibulina A.V., Mironova L.G., Zakirova Yu.M., et al. Biological activity and pharmacological application of pectic polysaccharides: a review // *Polymers*. 2018. Vol. 10, no. 12. P. 1407. DOI: 10.3390/polym10121407.
21. De Oliveira A.F., da Luz B.B., Werner M.F.P., Iacomini M., Cordeiro L.M.C., Cipriani T.R. Gastroprotective activity of a pectic polysaccharide fraction obtained from infusion of *Sedum dendroideum* leaves // *Phytomedicine*. 2018. Vol. 41. P. 7–12. DOI: 10.1016/j.phymed.2018.01.015.

REFERENCES

1. Plastun V.O., Raikova S.V., Durnova N.A., Zaraeva N.V., Golikov A.G. Comparative analysis of the antimicrobial activity of extracts from two stonecrop species (*Sedum maximum* (L.) Hoffm. and *S. telephium* L.). *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2018;51(10):918-921. DOI: 10.1007/s11094-018-1716-6.
2. Xu F., Cao S., Wang C., Wang K., Wei Y., Shao X., et al. Antimicrobial activity of flavonoids from *Sedum aizoon* L. against *Aeromonas* in culture medium and in frozen pork. *Food Science & Nutrition*. 2019;7(10):3224-3232. DOI: 10.1002/fsn3.1178.
3. Trabsa H., Krach I., Boussoualim N., Ouhida S., Arrar L., Baghiani A. Evaluation of anti-inflammatory and antioxidant activities of *Sedum sediforme* extracts. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 2020;19(10):2109-2114. DOI: 10.4314/tjpr.v19i10.14.
4. Canli K., Bozuel M.E., Benek A., Yetgin A., Akata I., Altuner E.M. Screening of *in vitro* antimicrobial activity of *Sedum hispanicum* ethanol extract and determination of its biochemical composition. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2021;30(11A):12614-12619.
5. Hassan M.H.A., Elwekeel A., Moawad A., Afifi N., Amin E., El Amir D. Phytochemical constituents and biological activity of selected genera of family Crassulaceae: a review. *South African Journal of Botany*. 2021;141:383-404. DOI: 10.1016/j.sajb.2021.05.016.
6. Zhang X., Bi C., Chen Q., Xu H., Shi H., Li X. Structure elucidation of arabinogalactoglucan isolated from *Sedum sarmentosum* Bunge and its inhibition on hepatocellular carcinoma cells *in vitro*. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;180:152-160. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.03.051.
7. Ebrahimi F., Torbati M., Mahmoudi J., Valizadeh H. Medicinal plants as potential hemostatic agents. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2020;23(1):10-23. DOI: 10.18433/jpps30446.
8. Fomina T.I., Kukushkina T.A. Content of biologically active substances in the aboveground part of some stonecrops (*Sedoideae*). *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*. 2022;4:191-197. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.20220411300. EDN: USAKGS.
9. Kukushkina T.A., Zykov A.A., Obukhova L.A. Lady's mantle (*Alchemilla vulgaris* L.) as a source of the medicinal preparations. In: *Aktual'nye problemy sozdaniya novykh lekarstvennykh preparatov prirodnoho proiskhozhdeniya: materialy VII Mezhdunar. S'ezda "Fitofarm-2003" = Actual problems of creation of new medicinal preparations of natural origin: Proc. of the 7th Intern. Congress "Phytopharm-2005"*. 3-5 July 2003, Saint-Petersburg. Saint-Petersburg: Fitofarm; 2003, p. 64-69. (In Russian).
10. Belikov V.V., Shraiber M.S. Methods of analysis of flavonoid compounds. *Farmatsiya*. 1970;1:66-72. (In Russian).
11. Fedoseeva L.M. An assay of tannic substances in underground and overground vegetal parts of *Leather bergenia* (*Bergenia crassifolia* (L.) Fitch) native of Altai area. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*. 2005;2:45-50. (In Russian). EDN: HYIMRB.
12. Ermakov A.I. *Methods of biochemical studies of plants*. Leningrad: Agropromizdat; 1987, 420 p. (In Russian).
13. Kriventsov V.I. Noncarbazole method of quantitative spectrophotometric determination of pectin substances. *Sbornik nauchnykh trudov Gosudarstvennogo Nikitskogo botanicheskogo sada*. 1989;109:128-137. (In Russian).
14. Gubanova T.B. stem and leaf succulents with contrasting frost-resistance level: accumulation peculiarities of some biologically active substances. *Byulleten' Gosudarstvennogo Nikitskogo botanicheskogo sada = Bulletin of the State Nikitsky Botanical Gardens*. 2015;115:61-66. (In Russian). EDN: UJVAGX.
15. Koźmińska A., Hassan M.A., Wiszniewska A., Hanus-Fajerska E., Boscaiu M., Vicente O. Responses of succulents to drought: comparative analysis of four *Sedum* (*Crassulaceae*) species. *Scientia Horticulturae*. 2019;243:235-242. DOI: 10.1016/j.scienta.2018.08.028.
16. Baskar V., Venkatesh R., Ramalingam S. Flavonoids (antioxidants systems) in higher plants and their response to stresses. In: Gupta D., Palma J., Corpas F. (eds). *Antioxidants and antioxidant enzymes in higher plants*. Cham: Springer; 2018, p. 253-268. DOI: 10.1007/978-3-319-75088-0_12.
17. Wang T.-Y., Li Q., Bi K.-S. Bioactive flavonoids in medicinal plants: structure, activity and biological fate. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2018;13(1):12-23. DOI: 10.1016/j.ajps.2017.08.004.
18. Karpuk V.V., Poliksenova V.D., Sheveleva O.A., Asinova M.I., Ivanova A.V. Mucus, flavonoids, tannids in the leaves of succulents: content and localization. In: *Aktual'nye problemy izucheniya i sokhraneniya fito- i mikrobioty: materialy III Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. = Actual problems of studying and preserving phyto- and mycobiota: Proc. of the 3^d Intern. Conference*. 11-13 November 2020, Minsk. Minsk: Belarusian State University; 2020, p. 41-45. (In Russian). EDN: RCOOYK.
19. Gubanova T.B. Peculiarities of carbohydrates exchange in species *Sedum* L. in the connection with low temperature resistance. *Byulleten' Gosudarstvennogo Nikitskogo botanicheskogo sada = Bulletin of the State Nikitsky Botanical Gardens*. 2008;96:68-70. (In Russian). EDN: ULGJRB.
20. Minzanova S.T., Mironov V.F., Arkhipova D.M., Khabibulina A.V., Mironova L.G., Zakirova Yu.M., et al. Biological activity and pharmacological application of pectic polysaccharides: a review. *Polymers*. 2018;10(12):1407. DOI: 10.3390/polym10121407.
21. De Oliveira A.F., da Luz B.B., Werner M.F.P., Iacomini M., Cordeiro L.M.C., Cipriani T.R. Gastroprotective activity of a pectic polysaccharide fraction obtained from infusion of *Sedum dendroideum* leaves. *Phytomedicine*. 2018;41:7-12. DOI: 10.1016/j.phymed.2018.01.015.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фомина Татьяна Ивановна,
к.б.н., старший научный сотрудник,
Центральный сибирский
ботанический сад СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Золотодолинская,
101, Российская Федерация,
✉ fomina-ti@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4724-2480>

Кукушкина Татьяна Абдулхаиловна,
старший научный сотрудник,
Центральный сибирский
ботанический сад СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Золотодолинская,
101, Российская Федерация,
kukushkina-phyto@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-7235-9667>

Вклад авторов

Т.И. Фомина – предоставление ресурсов,
анализ данных, обзор литературы,
написание статьи.
Т.А. Кукушкина – сбор данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 16.02.2023.
Одобрена после рецензирования 28.08.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Tatiana I. Fomina,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Central Siberian Botanical Garden SB RAS,
101, Zolotodolinskaya St., Novosibirsk, 630090,
Russian Federation,
✉ fomina-ti@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4724-2480>

Tatiana I. Kukushkina,
Senior Researcher,
Central Siberian Botanical Garden SB RAS,
101, Zolotodolinskaya St., Novosibirsk, 630090,
Russian Federation,
kukushkina-phyto@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-7235-9667>

Contribution of the authors

Tatiana I. Fomina – resources providing, data analysis,
writing the manuscript.
Tatiana I. Kukushkina – data collection.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests
regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 16.02.2023.
Approved after reviewing 28.08.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 577.1:57.042+581:58.01/07(571.54)
EDN: VPJXLX
DOI: 10.21285/achb.900



Состав жирных кислот высших водных растений озера Котокель как ценного биологического сырья

С.В. Жигжитжапова*✉, Е.П. Никитина*, С.В. Базарсадуева*,
Е.П. Дыленова*, О.А. Аненхонов**, В.В. Тараскин*, Л.Д. Раднаева*

*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

**Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. Жирные кислоты входят в состав клеточных мембран, определяя их текучесть и диэлектрическую проницаемость, имеют важное значение в питании человека и животных. Цель настоящей работы заключалась в оценке состава и содержания жирных кислот высушенных высших водных растений озера Котокель (Республика Бурятия, Россия) как потенциального сырья для производства кормов и биологически активных добавок. Фракцию липидов экстрагировали согласно методу Блайя – Дайера с модификациями. Анализ жирных кислот в форме их метиловых эфиров проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Основной насыщенной жирной кислотой *Myriophyllum sibiricum*, *Elodea canadensis*, *Persicaria amphibia*, *Potamogeton perfoliatus* озера Котокель является пальмитиновая C16:0 кислота. Доминирующей ненасыщенной кислотой вне зависимости от вида растений является α -линоленовая C18:3- ω 3 кислота. Также отмечено относительно высокое содержание стеариновой C18:0, миристиновой C14:0 и пентадекановой C15:0 кислот. Идентифицированы разветвленные кислоты i-C14:0, i-C15:0, i-C16:0, i-C17:0, i-C20:0, a/i-C15:0, a/i-C17:0, 10Me-C16:0 и бактериальные кислоты с нечетным числом углеродных атомов в цепи C13:0, C15:0, C17:0, C19:0, C21:0, C23:0. Анализ собственных и литературных данных показывает, что для исследованных видов высших водных растений водоемов азиатской части России характерно одновременно высокое содержание α -линоленовой C18:3- ω 3 (до 56%) и низкое содержание олеиновой C18:1- ω 9 (до 1,81%) кислот. В растениях из водоемов европейской части России содержание α -линоленовой C18:3- ω 3 кислоты ниже (до 42%), а олеиновой C18:1- ω 9 – выше (до 14%).

Ключевые слова: озеро Котокель, *Myriophyllum sibiricum*, *Elodea canadensis*, *Persicaria amphibia*, *Potamogeton perfoliatus*, жирные кислоты

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проект № АААА-А21-121011890027-0) и Института общей и экспериментальной биологии СО РАН (проект № 121030900138-8) по направлению работ Межрегионального научно-образовательного центра «Байкал» с использованием оборудования Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН.

Для цитирования: Жигжитжапова С.В., Никитина Е.П., Базарсадуева С.В., Дыленова Е.П., Аненхонов О.А., Тараскин В.В. [и др.]. Состав жирных кислот высших водных растений озера Котокель как ценного биологического сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 72–82. DOI: 10.21285/achb.900. EDN: VPJXLX.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Composition of fatty acids of higher aquatic plants in Lake Kotokel as valuable biological raw materials

Svetlana V. Zhigzhitzhapova*✉, Elena P. Nikitina*, Selmeg V. Bazarsadueva*,
Elena P. Dylenova*, Oleg A. Anenkhonov**, Vasilii V. Taraskin*, Larisa D. Radnaeva*

*Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

**Institute of General and Experimental Biology SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. Fatty acids, as part of cell membranes, determine their fluidity and dielectric constant. In addition, they play an important role in human and animal nutrition. This work examines the composition and fatty acid content of dried higher aquatic plants from Lake Kotokel (Republic of Buryatia, Russia) and their potential as a raw material for

© Жигжитжапова С.В., Никитина Е.П., Базарсадуева С.В., Дыленова Е.П., Аненхонов О.А., Тараскин В.В., Раднаева Л.Д., 2024

the production of feed and biologically active food supplements. A modified Bligh-Dyer method was used to extract lipid fraction. Fatty acids in the form of their methyl esters were analysed by gas chromatography–mass spectrometry. Palmitic C16:0 acid was the main saturated fatty acid found in *Myriophyllum sibiricum*, *Elodea canadensis*, *Persicaria amphibia* and *Potamogeton perfoliatus* in Lake Kotokel. The main unsaturated acid found in plants, regardless of their type, was the α -linolenic C18:3- ω 3 acid. In addition, a relatively high content of stearic C18:0, myristic C14:0 and pentadecanoic C15:0 acids was noted. Branched acids (*i*-C14:0, *i*-C15:0, *i*-C16:0, *i*-C17:0, *i*-C20:0, *a*/*i*-C15:0, *a*/*i*-C17:0 and 10Me-C16:0) and odd carbon numbered acids (C13:0, C15:0, C17:0, C19:0, C21:0 and C23:0) were identified. An analysis of the authors' and literature data revealed that the studied species of higher aquatic plants in reservoirs in the Asian part of Russia are characterised by a high content of α -linolenic C18:3- ω 3 (up to 56%) and a low content of oleic C18:1- ω 9 (up to 1.81%) acids. The content of α -linolenic C18:3- ω 3 acid in plants from reservoirs in the European part of Russia was lower (up to 42%), while that of oleic acid C18:1- ω 9 was higher (up to 14%).

Keywords: Lake Kotokel, *Myriophyllum sibiricum*, *Elodea canadensis*, *Persicaria amphibia*, *Potamogeton perfoliatus*, fatty acids

Funding. This work was funded by the budget of the State Assignment of the Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Project no. AAAA-A21-121011890027-0), and Institute of General and Experimental Biology SB RAS, (Project no. 121030900138-8) in the work field of "Interregional Scientific and Educational Center "Baikal". The facilities of the Research Equipment Sharing Center of BINM SB RAS were used.

For citation: Zhigzhitzhapova S.V., Nikitina E.P., Bazarsadueva S.V., Dylenova E.P., Anenkhonov O.A., Taraskin V.V., et al. Composition of fatty acids of higher aquatic plants in Lake Kotokel as valuable biological raw materials. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):72-82. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.900. EDN: VPJXLX.

ВВЕДЕНИЕ

Озеро Котокель (другие варианты названия – оз. Котокельское, оз. Катакель) расположено на восточном побережье оз. Байкал в Республике Бурятия (Россия). Площадь акватории озера составляет ~70,0 км², площадь водосборного бассейна сравнительно небольшая – 183 км². Средняя глубина озера – 4,0–4,5 м, максимальная глубина – 14 м. Вода озера относится к гидрокарбонатно-кальциевым маломинерализованным мягким водам. Водная толща в августе прогревается равномерно, разница температур воды от поверхности (22,8 °C) до дна (22,2 °C) изменяется незначительно, прозрачность составляет 0,7 м [1]. В озеро впадают несколько рек и ручьев, а из него вытекает р. Исток, впадающая в р. Коточик. Тем не менее течение р. Исток может меняться на противоположное в зависимости от количества выпавших в водосборном бассейне р. Коточик атмосферных осадков, поэтому оз. Котокель может представлять собой либо мелководную проточную, либо непроточную систему [2].

В 2008–2009 гг. озеро пережило экологическую катастрофу [1]: произошло обеднение видового состава и общее снижение запасов рыб вследствие массовой гибели, а их потребление привело к гибели и сокращению численности рыбацких птиц, домашних и диких млекопитающих, а также стало вероятной причиной заболевания людей, диагностируемого как синдром алиментарно-токсической пароксизмальной миоглобинурии (Гаффская болезнь). С 2009 г. был введен запрет на использование оз. Котокель в рекреационных, питьевых и хозяйственно-бытовых целях. В 2009 г. озеро по содержанию хлорофилла *a* в воде относили к эвтрофным водоемам с высокой продуктивностью фитопланктона, количество сапротрофных бактерий достигало 1,2–8,3 тыс. кл./мл, что соответствовало загрязненным водоемам. В 1990–1995, 2000, 2007 и 2008 гг. озеро имело статус

гипертрофного водоема в крайней стадии дистрофии, в 2009 г. наблюдалось улучшение состояния озера и оно характеризовалось как гипертрофный водоем [1]. Для разбавления эвтрофированных вод Котокеля был проложен канал от р. Коточик, а также расчищены русла р. Коточик и Исток. В 2018 г. микробиологические показатели воды свидетельствовали об идущих в оз. Котокель процессах самоочищения и были характерны для олиготрофного типа озер [3]. С 2019 г. озеро открыто для посещения в рекреационных целях.

Высшие водные растения являются продуцентами органического вещества водоемов, играют значимую энергетическую роль в функционировании водных экосистем и во многом обуславливают структуру биотического сообщества водоема. Они могут использоваться в качестве биоиндикаторов качества вод, отражать процессы эвтрофикации и загрязнения водоемов токсичными веществами. Водные растения интенсивно поглощают минеральные и органические вещества, выступая в роли минерализаторов, детоксикантов и биофильтраторов [4, 5]. Они являются кормовыми растениями для червей, моллюсков, ракообразных, насекомых, рыб, птиц и млекопитающих. Заросли рдестов служат пастбищем для рыб и водоплавающих птиц. У некоторых видов рыб из семейства Cyprinidae обнаружена облигатная фитофагия, наиболее выраженная форма которой проявляется у белого амура – *Ctenopharyngodon idella*, питающегося рдестами. В первую очередь им поедается рдест гребенчатый *Potamogeton pectinatus* [4]. Уруть колосистая *Myriophyllum spicatum* и уруть мутовчатая *Myriophyllum verticillatum* рекомендуются для разведения в рыбохозяйственных водоемах, элодея канадская *Elodea canadensis* представляет наибольший интерес для утиных хозяйств. Высшие водные растения образуют большую биомассу и хорошо поедаются животными, птицей и могут использоваться в качестве корма для животных¹. Водные растения синтезируют биологически

¹Садчиков А.П., Кудряшов М.А. Экология прибрежно-водной растительности: учеб. пособие для студентов. М.: Изд-во НИИ-Природа, РЭФИА, 2004. 220 с.

активные вещества и могут служить сырьем для производства кормов, биологически активных добавок к пище и для выделения индивидуальных соединений. Так, рдесты содержат разнообразные биологически активные вещества, которые обуславливают антимикробные, противовоспалительные, жаропонижающие и обезболивающие свойства их экстрактов [6]. Среди биологически активных веществ – регуляторов жизнедеятельности организмов важную роль играют жирные кислоты. Они входят в состав клеточных мембран, определяя их текучесть и диэлектрическую проницаемость [7]. Под воздействием как естественных биотических и абиотических, так и антропогенных факторов окружающей среды происходят изменения в составе жирных кислот. Состав жирных кислот водных растений может служить показателем биохимического состояния их клеточных мембран, отражая состояние водной экосистемы [8].

Ряд жирных кислот (незаменимые жирные кислоты) не синтезируется в организмах животных и человека, но они необходимы для нормального созревания и функционирования биологических мембран. В химическом отношении это полиненасыщенные жирные кислоты двух семейств: семейство линолевой ω -6 и семейство α -линоленовой ω -3 кислот. Их дефицит у человека и животных вызывает симптомы недостаточности и сопровождается целым рядом соматических заболеваний, вызванных нарушениями жирового обмена, структуры и функционирования биологических мембран. Так, у людей развиваются диабет, опухоли, синдром фиброз, рассеянный склероз, болезнь Крона, синдром Рейна, инфаркт миокарда и др. [9]. Недостаток незаменимых жирных кислот в рационе животных снижает скорость роста, ухудшает продуктивность и потребление кормов [10].

Существуют две стратегии работы с материалом для выделения липидов из растений как биосырья. Первая стратегия предполагает экстракцию липидов из сырых навесок [11–14]. При этом образцы водных растений сразу после сбора или заморозки измельчают и экстрагируют липиды [15]. В другом исполнении растения после сбора погружают в кипящую воду на 2–3 минуты, затем экстрагируют липиды [16]. Стратегия с высушиванием растений применяется при их использовании в качестве сырья, например для производства биологически активных добавок к пище и корма для животных. Образцы высушивают и измельчают [17, 18]. Метод сушки может быть воздушно-теневым [4, 19] или на лиофильной установке [20]. Несомненно, липидная фракция, выделенная из свежесобранного сырья, наилучшим образом отражает нативный состав и содержание жирных кислот в растениях. Высушивание оказывает влияние в первую очередь на содержание полиненасыщенных и мононенасыщенных жирных кислот вследствие протекания в сырье процессов их окисления и деструкции.

Найдены публикации, посвященные составу жирных кислот общих липидов исследуемых видов растений *M. sibiricum* из оз. Гусиное [21], *E. canadensis* из р. Ангара [7] и *P. perfoliatus* из р. Цаган-Гол [22] и р. Волги [23], а также нейтральных липидов *P. perfoliatus* водоемов Республики Коми [4]. В работах [7] и [23] экстракцию липидов осуществляли из свежих образцов растений. Наибольшие значения соотношения суммарного содержания насыщенных жирных кислот к суммарному

содержанию ненасыщенных жирных кислот отмечены для растений оз. Гусиное и его притока р. Цаган-Гол и составляют 0,8–1,2, для водоемов Республики Коми этот показатель равен 0,7. В составе жирных кислот из крупных рек преобладают ненасыщенные жирные кислоты, значения отношения суммарного содержания насыщенных жирных кислот к суммарному содержанию ненасыщенных жирных кислот для растений р. Ангара равно 0,3, р. Волги – 0,5. Известен состав жирных кислот эфирного масла горца *Persicaria amphibia* [24], включающих пять доминирующих жирных кислот, на долю которых приходится ~50 масс.% масла.

Цель настоящей работы заключалась в оценке состава и содержания жирных кислот высших водных растений оз. Котокель как ценного биологического сырья и потенциально источника жирных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследованы высшие водные растения оз. Котокель, относящиеся к разным семействам: уруть сибирская (*Myriophyllum sibiricum* Kom., Haloragaceae), элодея канадская (*Elodea canadensis* Michx., Hydrocharitaceae), горец земноводный (*Persicaria amphibia* L. Gray = *Polygonum amphibium* L., Polygonaceae) и рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L., Potamogetonaceae). Растительный материал был собран в июле 2019 г. со стороны пос. Котокель и Ярцы и в июле 2022 г. со стороны пос. Исток и Ярцы без учета возраста растений. Гербарные образцы определены доктором биологических наук О.А. Аненхоновым (Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия), ваучерные образцы хранятся в гербарии Института общей и экспериментальной биологии СО РАН (УИИ): (*M. sibiricum* 018420, *P. amphibia* 018423, *P. perfoliatus* 018424). Растения горца земноводного были собраны в водной жизненной форме (*var. natans* Leys.) с плавающими на поверхности воды верхними листьями.

Растения очищали от посторонних примесей, промывали дистиллированной водой с температурой 20–25 °С. Далее применялся воздушно-теневой метод сушки при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Первым этапом определения состава жирных кислот является экстракция липидов из измельченных образцов высушенных растений. В качестве «золотого» стандарта для полной их экстракции применяется смесь хлороформа и метанола [25, 26]. При этом метод Блайя – Дайера предусматривает использование соотношения хлороформа и метанола 1:2 (по объему) и растворителя и образца 4:1 (по объему) [27], метод Фолча [28] – соотношение хлороформа и метанола 2:1, растворителя и образца 20:1. Хотя оба метода были разработаны для тканей животных, в настоящее время они используются в различных модификациях для экстракции липидов из растительных тканей [26]. В настоящей работе липидную фракцию получали модифицированным методом Блайя – Дайера [29] с последующим метилированием экстракта, как описано в работе [30].

Состав жирных кислот анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе GC 6890 с квадрупольным масс-спектрометром MSD 5973N (Agilent, США). Количественный анализ выполняли методом внутренней нормировки по площадям пиков без использования корректирующих коэф-

фициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания и полных масс-спектров исследуемых соединений со стандартными, полученными для смеси жирных кислот Fatty Acid Methyl Esters (37 FAME Mix 10 мг/мл в CH_2Cl_2 , Supelco, Белфонт, США) и смеси бактериальных жирных кислот Bacterial Acid Methyl Esters (CP Mix, Supelco, Белфонт, США), а также с данными библиотеки масс-спектров NIST14.

Данные по составу жирных кислот с целью визуализации были обработаны методом главных компонент (анализ методом главных компонент, программный пакет Sirius version 6.0, Pattern Recognition Systems AS, Норвегия). При интерпретации результатов анализа методом главных компонент опирались на книгу [31].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В составе жирных кислот исследованных видов высших водных растений оз. Котокель обнаружено от 18 до 30 жирных кислот различной степени ненасыщенности (таблица). Суммарное содержание насыщенных жирных кислот варьировало от 39,8% в *P. amphibia* до 63,6% в *P. perfoliatus*. Основной насыщенной жирной кислотой высших растений оз. Котокель является пальмитиновая C16:0 (28–46%) кислота. Также отмечено относительно высокое содержание миристиновой C14:0 (1,3–4,0%), стеариновой C18:0 (2,6–5,6%), пентадекановой C15:0 (1,1–3,5%) кислот. В минорных количествах обнаружены насыщенные дикарбоновые 9:0-DCA и 10:0-DCA, разветвленные *i*-C14:0, *i*-C15:0, *i*-16:0, *i*-17:0, *i*-20:0, *a*/*i*-15:0, *a*/*i*-17:0 и 10Me-C16:0 кислоты и кислоты с нечетным числом углеродных атомов C13:0, C15:0, C17:0, C19:0, C21:0, C23:0. Идентификация жирных кислот с разветвленной цепью и с нечетным числом атомов углерода, которые имеют бактериальное происхождение², свидетельствуют об ассоциации водных и бактериальных сообществ.

Доминирующими ненасыщенными жирными кислотами в пробах изучаемых нами водных растений являются α -линоленовая C18:3- ω 3 и линолевая C18:2- ω 6 кислоты, что согласуется с данными литературы [7, 21, 22]. Максимальные содержания α -линоленовой кислоты отмечены в растениях *P. amphibia* 2019 г. сбора (56%), а минимальные – 2022 г. (19%). Содержание линолевой C18:2- ω 6 кислоты в растениях *P. amphibia* 2019 г. составляет всего 1,2%, что, вероятно, связано с ее разрушением при высушивании образцов. Однако такое низкое содержание этой кислоты отмечено только в указанном выше образце 2019 г., в остальных образцах ее содержание (10,3–24,9%) сравнимо с таковыми из других водоемов (16,55–37,40%). В образцах *P. perfoliatus* из р. Волги [23] содержание линолевой C18:2- ω 6 кислоты сопоставимо и составило 4,32%, хотя липидная фракция рдеста *P. perfoliatus* р. Волги выделена из свежих растений. В *P. perfoliatus* из р. Волги и водоемов Республики Коми одной из доминирующих ненасыщенных жирных кислот является олеиновая C18:1- ω 9 кислота, содержание которой составило 13,96% в составе общих [23] и 12,8% в составе нейтральных [4] липидов соот-

ветственно. Это указывает на то, что олеиновая кислота является основной кислотой как клеточных мембран, так и триацилглицеридов. Наиболее сходными по составу и содержанию жирных кислот являются растения рдеста из оз. Котокель и р. Цаган-Гол [22], которые получены идентичным способом.

Суммарное содержание ненасыщенных жирных кислот элодеи канадской *E. canadensis* оз. Котокель ниже по сравнению с суммарным содержанием жирных кислот свежих образцов того же вида растений р. Ангары [7], которые характеризуются более высокими содержаниями линолевой C18:2n6 и α -линоленовой C18:3n3 кислот. Разница в содержании жирных кислот, вероятно, связана со стратегией работы с сырьем. Нами изучен состав жирных кислот высушенных водных растений.

Основными жирными кислотами *M. sibiricum* из оз. Котокель и Гусиное [21] являются пальмитиновая, α -линоленовая, линолевая и пальмитолеиновая кислоты. Жирнокислотный состав урути этих озер близок, что, вероятно, объясняется их близким географическим положением, видоспецифичностью жирнокислотного состава, а также идентичной подготовкой проб к анализу.

Суммарное содержание ненасыщенных жирных кислот горца земноводного *P. amphibia* было выше в 2019 г. по сравнению с 2022 г. сбора. В оба года сбора уровень ненасыщенных жирных кислот *P. amphibia* выше, чем в остальных исследованных видах (*M. sibiricum*, *E. canadensis*, *P. perfoliatus*), собранных в один и тот же год (см. таблицу).

Более высокие уровни ненасыщенных жирных кислот в *P. amphibia*, вероятно, связаны с его жизненной формой. Основную массу исследуемого горца земноводного составляют плавающие на поверхности воды листья, поэтому он находится в более контрастных условиях по сравнению с погруженными в воду растениями других видов. Более контрастные и изменяющиеся условия, определяющиеся влиянием как суточных колебаний температуры, так и погодных параметров, способствуют большему содержанию ненасыщенных жирных кислот, которые обеспечивают большую текучесть мембран *P. amphibia*. Различия в составе жирных кислот между образцами 2019 и 2022 гг. сбора связаны с различием в условиях окружающей среды в указанные годы.

Состав жирных кислот из свежих проб характеризуется большим содержанием ненасыщенных жирных кислот независимо от вида растений и водоема их произрастания. При сравнении результатов наилучшее соответствие ожидаемо демонстрируют образцы, полученные в одинаковых условиях. Высушенные образцы растений отличаются низким содержанием ненасыщенных жирных кислот, тем не менее можно проследить тенденции в составе жирных кислот, отражающие особенности их биосинтеза в определенных условиях. Так, к высушенным образцам из водоемов Бурятии по содержанию олеиновой C18:1- ω 9 (до 1,8%) и α -линоленовой C18:3- ω 3 (9,9-21,8%) кислот близок образец из свежих растений р. Ангары.

²Баранов В.М., Осипов Г.А., Мухамедиева Л.Н., Белобородова Н.В., Пахомова А.А., Ильин В.К. [и др.]. Оценка микробиологического статуса человека методом хромато-масс-спектрометрии: новая ме-дицинская технология. Зарег. в Росздравнадзоре за № НЮ-40006 от 17 августа 2009 г. М., 2008. 37 с. Режим доступа: https://propionix.ru/f/otsenka_mikroekologicheskogo_statusa_cheloveka_metodom_khromato-mass-spektrometrii.pdf (дата обращения: 27.06.2023).

Состав жирных кислот (% от суммы жирных кислот) высших водных растений озера Котокедь по данным метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Fatty acids composition (% of the total fatty acids) of Kotokel higher aquatic plants according to GC/MS analysis

Кислота	<i>Myriophyllum sibiricum</i> Ком.		<i>Elodea canadensis</i> Michx.		<i>Persicaria amphibia</i> (L.) Gray		<i>Potamogeton perfoliatus</i> L.					
	оз. Котокедь, 2019, пос. Ярцы (настоящая статья)	оз. Гусиное [21]	оз. Котокедь, 2019, пос. Ярцы (настоящая статья)	р. Ангара [7]	оз. Котокедь, 2019, пос. Ярцы (настоящая статья)	оз. Котокедь, 2022, пос. Исток (настоящая статья)	оз. Котокедь, 2019, пос. Котокедь (настоящая статья)	оз. Котокедь, 2022, пос. Исток (настоящая статья)	оз. Котокедь, 2022, пос. Ярцы (настоящая статья)	р. Цаган-Гол [22]	р. Волга [23]	Республика Коми [4]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
C6:0	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	-	-	-
C7:0	-	-	-	-	-	+	-	0,2	+	-	-	-
C8:0	-	-	-	-	-	+	-	1,4	0,6	-	-	-
C9:0	-	-	-	-	-	+	-	+	0,1	-	-	-
C10:0	-	-	-	-	-	+	-	0,6	0,5	-	-	-
C12:0	0,2	0,53	0,3	-	0,3	1,0	0,3	1,0	1,5	0,39	0,04	1,9
C13:0	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-
C14:0	1,6	4,92	2,8	0,54	1,3	2,4	2,8	3,3	4,0	1,39	1,50	3,8
C15:0	1,5	1,44	2,9	0,14	1,1	0,8	3,5	0,8	1,0	2,21	0,04	1,1
C16:0	33,6	29,02	32,5	20,00	28,5	33,9	34,9	46,1	41,6	30,97	24,40	10,3
C17:0	0,5	0,63	0,9	0,56	0,4	0,8	0,7	0,8	0,6	1,19	0,01	-
C18:0	2,6	3,12	4,5	2,66	3,0	6,0	4,2	5,6	3,9	6,40	3,30	19,6
C19:0	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	0,33	0,50	-
C20:0	1,6	0,98	1,0	0,33	0,9	1,0	1,0	0,5	0,3	1,60	-	-
C21:0	0,2	0,18	0,5	0,14	0,2	0,1	0,4	-	-	0,34	-	-
C22:0	1,5	1,30	1,2	-	0,9	1,3	1,3	+	0,2	2,49	0,20	-
C23:0	0,5	0,49	0,7	-	0,2	0,3	0,5	-	-	1,52	1,00	-
C24:0	0,5	1,76	1,0	-	0,4	0,8	0,6	-	+	2,96	0,32	-
C25:0	-	0,31	-	-	-	-	-	-	-	0,16	0,73	-
C26:0	-	1,39	-	-	-	-	-	-	-	1,05	0,06	-
C27:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	-
C28:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-
C30:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-
C8:0-DCA	-	0,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C9:0-DCA	1,4	-	0,9	-	-	0,6	1,1	2,7	1,8	-	-	-
C10:0-DCA	0,4	-	0,4	-	-	+	0,5	-	-	-	-	-
i-C14:0	-	0,18	-	-	+	+	-	-	-	0,12	-	-

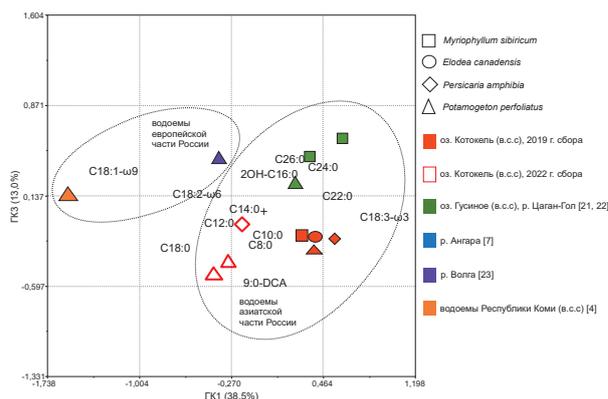
Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
a/i-C14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13	-	-
i-C15:0	0,3	0,88	0,3	-	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3	-	-	-
a/i-C15:0	-	0,24	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-
i-C16:0	-	-	-	-	0,9	0,5	+	-	-	-	-	-
a/i-C16:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,21	-
i-C17:0	-	0,22	0,3	-	0,7	0,4	-	-	-	-	-	-
a/i-C17:0	-	-	-	-	0,4	0,8	-	-	-	-	-	-
i-C20:0	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-
10Me-C16:0	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-
20H-C16:0	-	1,69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20H-C22:0	-	0,53	-	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-
20H C24:0	-	0,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,6-(CH ₃ O) ₂ -C8:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΣНЖК	46,3	51,34	49,9	24,70	39,8	51,5	52,0	63,6	56,7	53,86	32,65	36,7
C14:1-ω5	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C16:1-ω9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,60	-
C16:1-ω7	5,9	9,62	9,5	1,65	3,0	3,1	9,2	9,4	10,9	9,77	4,67	3,4
C17:1-ω8	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18:1-ω9	-	-	-	1,81	-	1,5	-	-	1,3	0,97	-	12,8
C18:1-ω7	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
C18:2-ω6	20,2	16,55	10,3	18,04	1,2	24,9	9,9	15,6	18,5	11,94	4,32	37,4
C18:3-ω3	27,0	20,49	29,6	53,51	56,0	18,7	28,9	10,3	12,6	23,46	41,90	1,6
C20:1-ω9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-
C20:2-ω7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-
C20:2-ω6	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
C20:3-ω9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-
C20:4-ω6	-	0,31	-	-	-	0,3	-	-	-	-	0,26	-
C20:5-ω3	0,5	1,16	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΣННЖК	53,7	48,66	50,1	75,01	60,2	48,5	48,0	36,4	43,3	46,14	67,00	55,2
ΣНЖК/ΣННЖК	0,9	1,10	1,0	0,30	0,7	1,1	1,1	1,7	1,3	1,20	0,50	0,7

Примечание: НЖК и ННЖК – насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты соответственно. В таблицу включены жирные кислоты с содержанием более 0,1%; «-» – не обнаружено; «+» – следовые значения (времена удерживания и масс-спектры соответствующих кислот совпадали со стандартами).

Для растительной клетки важно сохранение функций ее мембран, их текучести при воздействии различных факторов. Например, переход из жидкокристаллической фазы в фазу геля (твердая фаза) мембран, уменьшение их текучести и, как следствие, потери и сбои в их функционировании происходят при снижении температуры. Ненасыщенные жирные кислоты в составе клеточных мембран определяют сохранение жидкокристаллической формы при низких температурах [32]. Долговременное действие климатических условий определенным образом влияет на активность различных ферментов, определяющих состав жирных кислот, поэтому качественный состав основных жирных кислот видов, произрастающих в географически близких водоемах, сходен. Это иллюстрирует биплот (ГК1–ГК3), полученный на основе анализа данных состава жирных кислот (рисунок). Образцы из водоемов азиатской части России группируются в единый локус, отделенный от образцов из европейской части. Внутри «азиатского» локуса распределение образцов на биплоте происходит по водоемам их произрастания. Образцы из оз. Гусиное и его притока р. Цаган-Гол образуют единую область, расположенную в верхней правой части биплота. Образцы оз. Котокель, в том числе образец *P. amphibia* 2019 г. сбора (с очень низким относительным содержанием линолевой кислоты), также образуют единую область в нижней правой части биплота, к которой примыкает и образец из р. Ангары.

Анализ состава жирных кислот высших водных растений оз. Котокель показал значительное суммарное содержание ненасыщенных жирных кислот (до 60%). Наибольшие уровни найдены для незаменимых линолевой (до 24,9%) и линоленовой (56,0%) кислот, что делает высушенную массу исследованных растений *M. sibiricum*, *E. canadensis*, *P. amphibia*, *P. perfoliatus* ценным сырьем для производства кормов и биологически активных добавок. Эссенциальные жирные кислоты у животных входят в состав мембранных фосфолипидов и являются субстратами для синтеза



Биплот (ГК1–ГК3) данных жирнокислотного состава высших водных растений на основе данных настоящей статьи и литературных данных

Biplot (GK1–GK3) of data on the fatty acid composition of higher aquatic plants based on the data of this article and literature data

простагландинов, простаглицлинов, тромбоксанов и лейкотриенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования был изучен состав жирных кислот высших водных растений оз. Котокель. Основной насыщенной жирной кислотой *M. sibiricum*, *E. canadensis*, *P. amphibia*, *P. perfoliatus* оз. Котокель является пальмитиновая C16:0 кислота. Доминирующей ненасыщенной жирной кислотой вне зависимости от вида растений является α-линоленовая C18:3-ω3 кислота. Высшие водные растения являются кормовыми растениями для гидробионтов, их заросли служат пастбищем для рыб и водоплавающих птиц. Они хорошо поедаются животными и могут использоваться в качестве корма. В составе жирных кислот высших водных растений оз. Котокель выявлены высокие содержания эссенциальных жирных кислот, что подтверждает их применение в качестве ценного биологического сырья.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология / отв. ред. Н.М. Пронин, Л.Л. Убугунов. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 320 с.
2. Ангахаева Н.А., Плюснин А.М., Украинцев А.В., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Жамбалова Д.И. Гидрогеохимические особенности озера Котокель // Науки о Земле и недропользование. 2021. Т. 44. N 2. С. 106–115. DOI: 10.21285/2686-9993-2021-44-2-106-115. EDN: QBCSVK.
3. Дагурова О.П., Цыденова Б.В., Бурюхаев С.П., Зайцева С.В., Дамбаев В.Б., Козырева Л.П. Микробиологические показатели вод пресных озер Бурятии // Вестник Бурятского государственного университета. Биология, география. 2019. N 3. С. 61–66. DOI: 10.18101/2587-7148-2019-3-61-66. EDN: MUAGDH.
4. Ширшова Т.И., Чадин И.Ф., Володин В.В. Биологически активные вещества в составе водных растений рода *Potamogeton* (Potamogetonaceae) // Успехи современной биологии. 2012. Т. 132. N 4. С. 401–415. EDN: PDFBEL.
5. Zelnik I., Germ M., Kuhar U., Gaberscik A. Waterbodies

- in the floodplain of the Drava river host species-rich macrophyte communities despite *Elodea* invasions // *Diversity*. 2022. Vol.14, no. 10. P. 870. DOI: 10.3390/d14100870.
6. Rezz S., Mahmoud M.F., El-Shazly A.M., El-Raey M.A., Sobeh M. Anti-inflammatory, antipyretic, and analgesic properties of *Potamogeton perfoliatus* extract: in vitro and in vivo study // *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 16. P. 4826. DOI: 10.3390/molecules26164826.
 7. Кириченко К.А., Побежимова Т.П., Соколова Н.А., Столбикова А.В., Дударева Л.В., Войников В.К. Жирнокислотный состав общих липидов высших водных растений из реки Ангары // *Химия растительного сырья*. 2011. N 2. С. 97–102. EDN: OCQJNS.
 8. Кириченко К.А., Побежимова Т.П., Казановский С.Г., Соколова Н.А., Кондратьева Е.С., Грабельных О.И. [и др.]. Сравнительный анализ состава жирных кислот прибрежно-водного *Typha latifolia*, погруженного *Ceratophyllum demersum* и водной формы *Veronica anagallis-aquatica* водоемов Байкальского региона // *Химия растительного сырья*. 2019. N 4. С. 119–128. DOI: 10.14258/jcprm.2019045155. EDN: QNMUVG.

9. Запорожская Л.И., Гаммель И.В. Характеристика и биологическая роль эссенциальных полиненасыщенных жирных кислот // Медицинский совет. 2012. N 12. С. 134–137. EDN: PUIQQJ.
10. Харитонов Е.А., Панюшкин Д.Е. Кормовые и метаболические факторы формирования жирнокислотного состава молока у коров // Проблемы биологии продуктивных животных. 2016. N 2. С. 76–106. EDN: WAACBJ.
11. Никонова А.А., Шишлянников С.М., Шишлянникова Т.А., Аvezова Т.Н., Бабенко Т.А., Белых О.И. [и др.]. Определение свободных и этерифицированных жирных кислот в гидробионтах с различным содержанием полиненасыщенных кислот методом газожидкостной хроматографии // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. N 10. С. 907–920. DOI: 10.31857/S0044450220100102. EDN: WHRREK.
12. Nikonova A.A., Mizandrontsev I.B., Bazhenov B.N., Khanaev I.V., Shabalina O.V., Afanasyeva A.A., et al Toxic effect of anionic surfactants on freshwater sponge *Lubomirskia baikalensis* and its endosymbiotic microalgae *Chlorella* sp. // Diversity. 2023. N 15. P. 77. DOI: 10.3390/d15010077.
13. Nikonova A.A., Shishlyannikov S.M., Volokitina N.A., Galachyants Y.P., Bukin Y.S., Blinov V.V., et al. Fatty acid changes in nearshore phytoplankton under anthropogenic impact as a biodiversity risk factor for the world's deepest Lake Baikal // Diversity. 2022. Vol. 14, no. 1. P. 55. DOI: 10.3390/d14010055.
14. Nikonova A.A., Vorobyeva S.S. Nonspecific response of Lake Baikal phytoplankton to anthropogenic impact // Вавиловский журнал генетики и селекции. 2022. Т. 26. N 5. С. 467–476. DOI: 10.18699/VJGB-22-57. EDN: VJIYBH.
15. Розенцвет О.А., Саксонов С.В., Козлов В.Г., Конева Н.В. Эколого-биохимический подход к изучению липидов высших водных растений // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2000. Т. 2. N 2. С. 358–366. EDN: FPHWFF.
16. Хотимченко С.В. Липиды морских водорослей-макрофитов и трав: структура, распределение, анализ. Владивосток: Дальнаука, 2003. 230 с.
17. Позднякова Т.А., Бубенчиков Р.А. Жирные и органические кислоты астрагала солодколистного (*Astragalus glycyphylus* L.) // Пермский медицинский журнал. 2017. Т. 34. N 1. С. 90–94. EDN: XYGPH.
18. Юнусова С.Г., Ляшенко С.С., Ведерникова К.В., Федоров Н.И., Денисенко Ю.О., Денисенко О.Н. Жирные кислоты семян *Nonea pulla* DC., произрастающей на территории РФ // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. N 2. С. 267–271. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.7. EDN: WSFLYN.
19. Ширшова Т.И., Бешлей И.В., Уфимцев К.Г. Нейтральные липиды и высшие жирные кислоты в некоторых представителях рода *Allium* L. флоры Республики Коми // Химия растительного сырья. 2022. N 3. С. 219–227. DOI: 10.14258/jcprm.20220310599. EDN: LXPEKG.
20. Слепцов И.В., Хлебный Е.С., Журавская А.Н. Липиды, жирные кислоты и флавоноиды в листьях *Amaranthus retroflexus*, произрастающего в условиях Центральной Якутии // Химия растительного сырья. 2017. N 3. С. 77–87. DOI: 10.14258/jcprm.2017031818. EDN: WRXJWN.
21. Zhigzhitzhapova S.V., Dylenova E.P., Anenkhonov O.A., Taraskin V.V., Radnaeva L.D. Lipid fraction composition of *Myriophyllum sibiricum* // Chemistry of Natural Compounds. 2019. Vol. 55, no. 1. P. 102–104. DOI: 10.1007/s10600-019-02623-9.
22. Zhigzhitzhapova S.V., Pintaeva E.Ts., Dylenova E.P., Tykheev Zh.A., Radnaeva L.D. Fatty-acid compositions of *Potamogeton pectinatus* and *P. perfoliatus* // Chemistry of Natural Compounds. 2020. Vol. 56, no. 2. P. 309–311. DOI: 10.1007/s10600-020-03015-0.
23. Rozentsvet O.A., Saksonov S.V., Dembitsky V.M. Hydrocarbons, fatty acids, and lipids of freshwater grasses of the Potamogetonaceae family // Biochemistry (Moscow). 2002. Vol. 67, no 3. P. 351–356. DOI: 10.1023/A:1014892601961. EDN: LHCQIP.
24. Крылова Ю.В., Курашов Е.А., Русанов А.Г. Сравнительный анализ компонентного состава низкомолекулярного метаболома горца земноводного (*Persicaria amphibia* (L.) Delarbre) из разнотипных местообитаний в Ладожском озере // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2020. N 4. С. 95–114. DOI: 10.17076/lim1141. EDN: CWPZWL.
25. Breil C., Abert Vian M., Zemb T., Kunz W., Chemat F. “Bligh and Dyer” and Folch methods for solid-liquid-liquid extraction of lipids from microorganisms. Comprehension of Solvation mechanisms and towards substitution with alternative solvents // International Journal of Molecular Sciences. 2017. Vol. 18, no. 4. P. 708. DOI: 10.3390/ijms18040708.
26. Saini R.K., Prasad P., Shang X., Keum Y.-S. Advances in lipid extraction methods – a review // International Journal of Molecular Sciences. 2021. Vol. 22, no. 24. P. 13643. DOI: 10.3390/ijms222413643.
27. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. 1959. Vol. 37, no. 8. P. 911–917. DOI: 10.1139/O59-099.
28. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues // Journal of Biological Chemistry. 1957. Vol. 226, no. 1. P. 497–509. DOI: 10.1016/S0021-9258(18)64849-5.
29. Кейтс М. Техника липидологии: выделение, анализ и идентификация липидов / пер. с англ. М.: Мир, 1975. 322 с.
30. Meier S., Mjøs S.A., Joensen H., Grahl-Nielsen O. Validation of a one-step extraction/methylation method for determination of fatty acids and cholesterol in marine tissues // Journal of Chromatography A. 2006. Vol. 1104, no. 1-2. P. 291–298. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.11.045.
31. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных: избранные главы / пер. с англ. Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. 157 с.
32. Лось Д.А. Десатуразы жирных кислот. М.: Научный мир, 2014. 370 с.

REFERENCES

1. Pronin N.M., Ubugunov L.L. *Lake Kotokel'skoe: natural conditions, biota, ecology*. Ulan-Ude: Buryat Scientific Centre SB RAS; 2013, 320 p. (In Russian).
2. Angakhaeva N.A., Plyusnin A.M., Ukraintsev A.V., Chernyavskii M.K., Peryazeva E.G., Zhambalova D.I. Hydrogeochemical features of Lake Kotokel. *Nauki o*

Zemle i nedropol'zovanie = Earth sciences and subsoil use. 2021;44(2):106-115. (In Russ.). DOI: 10.21285/2686-9993-2021-44-2-106-115. EDN: QBCSVK.

3. Dagurowa O.P., Tsydenova B.V., Buryukhaev S.P., Zaitseva S.V., Dambaev V.B., Kozyreva L.P. Microbiological characteristics of fresh lakes of Buryatia. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya, geografiya = BSU bulletin. Biology, geography.* 2019;3:61-66. (In Russian). DOI: 10.18101/2587-7148-2019-3-61-66. EDN: MUAGDH.

4. Shirshova T.I., Chadin I.F., Volodin V.V. Biologically active substances in aquatic plants of the genus *Potamogeton* (Potamogetonaceae). *Uspekhi sovremennoi biologii.* 2012;132(4):401-415. (In Russian). EDN: PDFBEL.

5. Zelnik I., Germ M., Kuhar U., Gaberscik A. Waterbodies in the floodplain of the Drava river host species-rich macrophyte communities despite *Elodea* invasions. *Diversity.* 2022;14(10):870. DOI: 10.3390/d14100870.

6. Rezaq S., Mahmoud M.F., El-Shazly A.M., El-Raey M.A., Sobeh M. Anti-inflammatory, antipyretic, and analgesic properties of *Potamogeton perfoliatus* extract: in vitro and in vivo study. *Molecules.* 2021;26(16):4826. DOI: 10.3390/molecules26164826.

7. Kirichenko K.A., Pobezhimova T.P., Sokolova N.A., Stolbikova A.V., Dudareva L.V., Voinikov V.K. Fatty acid composition of total lipids of higher aquatic plants from the Angara River. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material.* 2011;2:97-102. (In Russian). EDN: OCQSN.

8. Kirichenko K.A., Pobezhimova T.P., Kazanovsky S.G., Sokolova N.A., Kondrateva E.S., Grabelnykh O.I., et al. Comparative analysis of fatty acids composition of coastal-water *Typha latifolia*, submerged *Ceratophyllum demersum* and water form *Veronica anagallis-aquatica* from water bodies of Baikal region. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material.* 2019;4:119-128. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2019045155. EDN: QNMUVG.

9. Zaporozhskaya L.I., Gammel' I.V. Characteristics and biological role of essential polyunsaturated fatty acids. *Meditsinskii sovet.* 2012;12:134-137. (In Russian). EDN: PUIQQJ.

10. Kharitonov E.L., Panyushkin D.E. Feed and metabolic factors of the milk fatty acid composition in cows. *Problemy biologii productivnykh zhivotnykh = Problems of Productive Animal Biology.* 2016;2:76-106. (In Russian). EDN: WAACBJ.

11. Nikonova A.A., Shishlyannikov S.M., Shishlyannikova T.A., Avezova T.N., Babenko T.A., Belykh O.I., et al. Determination of free and esterified fatty acids in hydrocoles of different content of polyunsaturated fatty acids by gas-liquid chromatography. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 2020;75(10):907-920. (In Russian). DOI: 10.31857/S0044450220100102. EDN: WHRREK.

12. Nikonova A.A., Mizandrontsev I.B., Bazhenov B.N., Khanaev I.V., Shabalina O.V., Afanasyeva A.A., et al. Toxic effect of anionic surfactants on freshwater sponge *Lubomirskia baikalensis* and its endosymbiotic microalgae *Chlorella* sp. *Diversity.* 2023;15:77. DOI: 10.3390/d15010077.

13. Nikonova A.A., Shishlyannikov S.M., Volokitina N.A., Galachyants Y.P., Bukin Y.S., Blinov V.V., et al. Fatty acid changes in nearshore phytoplankton under anthropogenic impact as a biodiversity risk factor for the world's deepest Lake Baikal. *Diversity.* 2022;14(1):55. DOI: 10.3390/d14010055.

14. Nikonova A.A., Vorobyeva S.S. Nonspecific response of Lake Baikal phytoplankton to anthropogenic impact. *Vavilovskii zhurnal genetiki i selektsii = Vavilov Journal of Genetics and Breeding.* 2022;26(5):467-476. DOI: 10.18699/VJGB-22-57. EDN: VJIYBH.

15. Rozentsvet O.A., Saksonov C.B., Kozlov V.G., Koneva N.V. Ecologo-biochemical approach to the study of higher water plant's lipids. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk = Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* 2000;2(2):358-366. (In Russian). EDN: FPHWFF.

16. Khotimchenko S.V. Lipids of marine macrophytic algae and grasses: structure, distribution and analysis. Vladivostok: Dal'nauka; 2003, 230 p. (In Russian).

17. Pozdnyakova T.A., Bubenchikov R.A. *Astragalus glycyphyllus* L. fatty and organic acids. *Permskii meditsinskii zhurnal = Perm Medical Journal.* 2017;34(1):90-94. (In Russian). EDN: XYGOPH.

18. Yunusova S.G., Lyashenko S.S., Vedernikova K.V., Fedorov N.I., Denisenko Yu.O., Denisenko O.N. Fatty acids of seeds *Nonea pulla* DC growing in the territory of the Russian Federation. *Vestnik Bashkirskogo universiteta.* 2020;25(2):267-271. (In Russian). DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.7. EDN: WSFLYN.

19. Shirshova T.I., Beshley I.V., Ufimtsev K.G. Neutral lipids and higher fatty acids in representatives of the genus *Allium* L. of the Komi Republic flora. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material.* 2022;3:219-227. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.20220310599. EDN: LXPEKG.

20. Sleptsov I.V., Khlebnyi E.S., Zhuravskaya A.N. Lipids, fatty acids and flavonoids in the leaves of *Amaranthus retroflexus* growing under the conditions Central Yakutia. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material.* 2017;3:77-87. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2017031818. EDN: WRXJWN.

21. Zhigzhitzhapova S.V., Dylenova E.P., Anenkhonov O.A., Taraskin V.V., Radnaeva L.D. Lipid fraction composition of *Myriophyllum sibiricum*. *Chemistry of Natural Compounds.* 2019;55(1):102-104. DOI: 10.1007/s10600-019-02623-9.

22. Zhigzhitzhapova S.V., Pintaeva E.Ts., Dylenova E.P., Tykheev Zh.A., Radnaeva L.D. Fatty-acid compositions of *Potamogeton pectinatus* and *P. perfoliatus*. *Chemistry of Natural Compounds.* 2020;56(2):309-311. DOI: 10.1007/s10600-020-03015-0.

23. Rozentsvet O.A., Saksonov S.V., Dembitsky V.M. Hydrocarbons, fatty acids, and lipids of freshwater grasses of the Potamogetonaceae family. *Biochemistry (Moscow).* 2002;67(3):351-356. DOI: 10.1023/A:1014892601961. EDN: LHCQIP.

24. Krylova J.V., Kurashov E.A., Rusanov A.G. Comparative analysis of the component composition of the low molecular weight metabolome of water smartweed (*Persicaria amphibia* (L.) Delarbre) from diverse habitats in Lake Ladoga. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk = Transactions of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences.* 2020;4:95-114. (In Russian). DOI: 10.17076/lim1141. EDN: CWPZWL.

25. Breil C., Abert Vian M., Zemb T., Kunz W., Chemat F. "Bligh and Dyer" and Folch methods for solid-liquid-liquid extraction of lipids from microorganisms. Comprehension of Solvation mechanisms and towards substitution with

alternative solvents. *International Journal of Molecular Sciences*. 2017;18(4):708. DOI: 10.3390/ijms18040708.

26. Saini R.K., Prasad P., Shang X., Keum Y.-S. Advances in lipid extraction methods – a review. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(24):13643. DOI: 10.3390/ijms222413643.

27. Bligh E.G., Dyer W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*. 1959;37(8):911-917. DOI: 10.1139/O59-099.

28. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *Journal of Biological Chemistry*. 1957;226(1):497-509. DOI: 10.1016/S0021-9258(18)64849-5.

29. Kates M. Techniques of lipidology: isolation, analysis, and identification of lipids; 1972, 610 p. (Russ. ed.: *Tekhnika lipidologii: vydelenie, analiz i identifikatsiya lipidov*. Moscow: Mir; 1975, 322 p.).

30. Meier S., Mjøs S.A., Joensen H., Grahl-Nielsen O. Validation of a one-step extraction/methylation method for determination of fatty acids and cholesterol in marine tissues. *Journal of Chromatography A*. 2006;1104(1-2):291-298. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.11.045.

31. Esbensen K.H. Multivariate data analysis – in practice; 2002, 598 p. (Russ. ed.: *Analiz mnogomernykh dannykh: izbrannye glavy*. Chernogolovka: Institute of Problems of Chemical Physics RAS; 2005, 157 p.).

32. Los' D.A. *Fatty acid desaturases*. Moscow: Nauchnyi mir; 2014, 370 p. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Жигжитжапова Светлана Васильевна,

к.б.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉ Zhig2@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2335-0068>

Никитина Елена Петровна,

младший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
lenauude@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2431-8999>

Базарсадуева Сэлмэг Владимировна,

к.б.н., научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
bselmeg@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7771-5512>

Дыленова Елена Петровна,

к.фарм.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
edylenova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9292-7596>

Аненхонов Олег Арнольдович,

д.б.н., заведующий лабораторией,
главный научный сотрудник,
Институт общей и экспериментальной
биологии СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
anen@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8633-7154>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Svetlana V. Zhigzhitzhapova,

Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉ Zhig2@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2335-0068>

Elena P. Nikitina,

Junior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
lenauude@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2431-8999>

Selmeg V. Bazarsadueva,

Cand. Sci. (Biology), Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
bselmeg@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7771-5512>

Elena P. Dylenova,

Cand. Sci. (Pharmacy), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
edylenova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9292-7596>

Oleg A. Anenkhonov,

Dr. Sci. (Biology), Head of the Laboratory,
Chief Researcher,
Institute of General and Experimental
Biology SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
anen@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8633-7154>

Тараскин Василий Владимирович,
к.фарм.н., заведующий лабораторией,
старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
vvtaraskin@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0909-2629>

Раднаева Лариса Доржиевна,
д.х.н., главный научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
radld@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2886-1075>

Вклад авторов

С.В. Жигжитжапова, С.В. Базарсадуева – анализ и обобщение данных, интерпретация результатов исследования.

Е.П. Никитина, Е.П. Дыленова, В.В. Тараскин – сбор и пробоподготовка образцов, анализ состава жирных кислот методом хромато-масс-спектрометрии, анализ и систематизация экспериментальных данных.

О.А. Аненхонов – определение видовой принадлежности образцов.

Л.Д. Раднаева – планирование исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 03.07.2023.

Одобрена после рецензирования 25.10.2023.

Принята к публикации 29.02.2023.

Vasiliy V. Taraskin,
Cand. Sci. (Pharmacy), Head of the Laboratory,
Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
vvtaraskin@binm.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0909-2629>

Larisa D. Radnaeva,
Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakh'yanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
radld@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2886-1075>

Contribution of the authors

Svetlana V. Zhigzhitzhapova, Selmeg V.

Bazarsadueva – data analysis and generalization, results interpretation.

Elena P. Nikitina, Elena P. Dylenova, Vasiliy V. Taraskin – samples collection and preparation, GC/MS analysis of fatty acids composition, systematization of experimental data.

Oleg A. Anenkhnov – determination of the sample species.

Larisa D. Radnaeva – experiment designe.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 03.07.2023.

Approved after reviewing 25.10.2023.

Accepted for publication 29.02.2023.

Научная статья
УДК 664.788:635.656
EDN: SOZYPB
DOI: 10.21285/achb.901



Об использовании пророщенных семян гороха с отделенными проростками в пищевых технологиях

Ю.И. Матвеев*, Е.В. Аверьянова**✉

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, Российская Федерация

**Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, г. Бийск, Российская Федерация

Аннотация. В процессе формирования проростка семя претерпевает ряд биохимических превращений, в результате которых образуются промежуточные метаболиты макромолекул, обладающие биологической активностью, более высокой растворимостью и биодоступностью, что способствует их использованию в пищевых технологиях. Целью исследования являлась оценка свойств продукта, оставшегося после отделения проростков от пророщенных семян бобовых, и возможности его использования в пищевых целях на примере семян гороха. В качестве объектов исследования рассмотрены данные о времени прорастания, содержании, структуре и глубине протеолиза белка семян гороха легумина на примере сортов Темп, Софья, Спартак. Рассмотрен состав продуктов распада легумина после отделения проростка, который в основном будет определяться продуктами распада опушки белка. Согласно приведенной расчетной зависимости, основанной на особенностях строения белка легумина и направления его протеолиза, определено время формирования проростка, равное 98 ч, которое соответствует экспериментальным данным (96 ч). Показано, что продукт, полученный из пророщенных семян гороха, после отделения проростков по содержанию белка и пептидов существенно отличается от муки, полученной из спелого гороха, за счет не только гидролиза крахмала, но и поэтапного гидролиза белка, что приводит к увеличению содержания короткоцепочечных пептидов, повышает растворимость белкового компонента муки и требует соответствующей коррекции их концентрации при использовании в качестве добавок к различным пищевым продуктам, особенно жидкой консистенции.

Ключевые слова: горох, легумин, пептиды, пророщенные семена, протеолиз, вязкость растворов

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание № 075-00042-24-00, номер темы FZMM-2024-0003).

Для цитирования: Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. Об использовании пророщенных семян гороха с отделенными проростками в пищевых технологиях // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 83–89. DOI: 10.21285/achb.901. EDN: SOZYPB.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Potential uses of sprouted pea seeds with separated sprouts in food production

Yuri I. Matveev*, Elena V. Averyanova**✉

*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, Russian Federation

**Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Biysk, Russian Federation

Abstract. In the process of sprout formation, a seed undergoes a number of biochemical transformations, forming intermediate metabolites of macromolecules that offer biological activity, higher solubility and bioavailability, which are attractive for use in various food processing applications. The purpose of the study was to evaluate the properties of the product that remains following the separation of sprouts from sprouted pea seeds, as well as investigating the possibility of its use in food production. As the objects of the study, data on the germination time, content, structure and depth of proteolysis of legumin pea protein were considered on the example of Temp, Sofia, and Spartak varieties. The composition of the decomposition products of legumin following the separation of the sprout is mainly

© Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В., 2024

determined by the decomposition products of the protein edges. According to the calculated dependence based on the structural characteristics of the legumin protein and the direction of its proteolysis, a sprout formation time equal to 98 hours was determined, which corresponds to the experimental data (96 hours). The product obtained from sprouted pea seeds following the separation of sprouts differs significantly in protein and peptide content from flour obtained from ripe peas. This is due not only to the hydrolysis of starch, but also to the step-by-step hydrolysis of protein, which leads to an increase in the content of short-chain peptides, increasing the solubility of the protein component of the flour, but also requiring appropriate correction of their concentration when used as additives to various food products, especially in terms of liquid consistency.

Keywords: peas, legumin, peptides, sprouted seeds, proteolysis, solution viscosity

Funding. This work was supported by the project 075-00042-24-00, FZMM-2024-0003 from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Matveev Yu.I., Averyanova E.V. Potential uses of sprouted pea seeds with separated sprouts in food production. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):83-89. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.901. EDN: SOZYPB.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается рост использования пророщенных семян злаковых и зернобобовых культур в питании человека, что обусловлено их функционально-технологическими свойствами и фитохимическим составом. Помимо витамина С, проростки различных культур служат источником витаминов группы А, В, Е, фолиевой кислоты, могут быть использованы для расширения органолептических свойств многих продуктов питания, в том числе мясных и хлебобулочных изделий [1–6]. Проростки бобовых культур (например, гороха) используют в кашах, салатах, кисломолочных продуктах, мясных полуфабрикатах, замораживают, добавляют в различные молочные продукты, творожные массы, мороженое, начинку для пельменей отдельно либо в смеси с другими овощами [1, 7–9], благодаря высокой биодоступности применяют при разработке активных компонентов функциональных пищевых продуктов и фармацевтических композиций для лекарственных средств [10–12].

Промышленное производство проростков открывает возможность изготовления новых продуктов питания повышенной пищевой ценности, в том числе за счет использования в составе биологически активных добавок к пище [13–15]. Изменения, касающиеся основных макроэлементов зерна во время проращивания, увеличивают усвояемость продукта питания, в рецептуру которого включают проростки, и способствуют улучшению пищеварения [11].

Таким образом, мы наблюдаем, с одной стороны, использование в пищевых технологиях пророщенных семян [1, 2], а с другой – самостоятельное использование проростков в качестве пищевых добавок и в медицине [13, 16–18]. В последнем случае после отделения проростков остаются семена с частично использованным белком и крахмалом. Так как семя в процессе формирования проростка претерпевает ряд биохимических превращений, в результате которых образуются промежуточные метаболиты макромолекул, в том числе повышающие их биодоступность, вопрос возможности использования их в пищевых технологиях представляется актуальной задачей. В связи с этим целью проведенного исследования являлась оценка свойств продукта, оставшегося после отделения проростков от пророщенных семян, и возможности использования его в пищевых целях на примере семян гороха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования рассмотрены семена гороха сортов Темп, Софья, Спартак из коллекции Федерального научного центра зернобобовых и крупяных культур, для которых потери макроэлементов при переработке пророщенного в течение 96 ч зерна минимальны. Особенности химического состава генотипов гороха Темп, Софья и Спартак, оказывающего существенное влияние на процесс прорастания семян, детально исследованы в работе [1] и проиллюстрированы в табл. 1.

Таблица 1. Массовая доля сухих веществ, крахмала и белка в семенах гороха [1]

Table 1. Mass fraction of solids, starch and protein in pea seeds [1]

Сорт гороха	Сухие вещества, %	Крахмал, % сухого вещества	Белок, % сухого вещества
Темп	92,23±0,21	47,32±0,11	24,33±0,36
Спартак	90,91±0,27	45,21±0,14	25,40±0,41
Софья	90,52±0,19	48,91±0,11	23,52±0,37
Среднее значение	91,22	47,15	24,42

Проанализирован процесс поэтапного протеолиза белка гороха при прорастании и состав образующихся пептидов в зависимости от структурных особенностей легумина. Содержание легумина (11S запасной глобулин), выделенного из различных сортов гороха (*Pisum sativum* L.), определено методом скоростной седиментации и составило не менее 95%. Аминокислотный состав легумина гороха определен на аминокислотном анализаторе LC-5000 (Biotronik, Германия).

Предлагаемый к обсуждению материал носит характер теоретических оценок имеющихся результатов экспериментальных исследований о времени прорастания и глубине протеолиза белка семян гороха на основании подходов, развиваемых в работах [1, 19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе прорастания семени гороха интенсифицируется обмен веществ в зародыше и эндосперме: семена набухают в воде, крахмал, жиры и белки в

конечном итоге гидролизуются до глюкозы, жирных кислот и аминокислот соответственно.

В работе [1] исследовано изменение концентрации крахмала в процессе прорастания различных сортов гороха в зависимости от времени прорастания. Последнее связано с тем, что в процессе развития питание проростка обеспечивается простыми углеводами, которые растение извлекает из амилозы крахмала при воздействии альфа-амилазы (1,4- α -D-глюкан-глюканогидролаза, КФ 3.2.1.1). Одновременно идет поэтапный гидролиз сначала жиров, а затем белков. При прорастании под действием протеолитических ферментов белки гороха (в первую очередь легумин, содержание которого в белках гороха составляет не менее 95% [19]) расщепляются на пептиды и отдельные аминокислоты, которые затем используются для питания развивающегося зародыша и формирования ростка. Согласно данным предыдущих исследований по структуре легумина LegA (3KSC, CAA10722) [19], число аминокислотных остатков, которые могут быть отделены в момент прорастания, составит 18 (на рис. 1 они выделены жирным шрифтом). Кроме того, присутствуют аминокислотные остатки глицин (G), лейцин (L), аргинин (R), лизин (K) (синий цвет на рис. 1), подвергающиеся воздействию активных центров фермента папаина (КФ 3.4.22.2) на начальном этапе гидролиза. В случае LegA они будут находиться в опушке макромолекулы и их число составит 75.

В результате на первой стадии прорастания семени – формировании проростков – может быть задействовано максимальное число аминокислотных остатков: около 0,15% от общего числа аминокислотных остатков молекулы белка. Согласно данным табл. 1, в сортах гороха Темп, Спартак и Софья среднее содержание белка составляет 24,4%. Соответственно, его максимальная

потеря составит порядка 3,6% от сухого вещества зерна, в то время как у крахмалов эта потеря равняется примерно 2% при оптимальном времени проращивания 96 ч [1].

Что касается времени формирования проростка, то оно будет определяться временем протеолиза той части макромолекулы легумина, которая находится в его опушке [19]. Последнее связано со строением легумина, который, согласно работе [19], состоит из плотного ядра-домена и опушки, образованной аминокислотными остатками остальной части макромолекулы (см. рис. 1). Однако, так как часть аминокислотных остатков ($n_{гидр.}$), окруженных аминокислотными остатками синего цвета (см. рис. 1), будет входить в состав вторичных структур (на рис. 1 они подчеркнуты), а другая часть ($n_{св.пр.}$) в него не входит (условно будем считать, что они находятся в «свободном» состоянии), их время распада будет отличаться. Согласно исследованию [19], время распада «свободных» аминокислотных остатков ($t_{св.}$) составляет 0,5 ч, а время распада аминокислотных остатков, входящих во вторичные структуры, ($t_{гидр.}$) в 6–8 раз больше (для расчетов примем максимальное время $t_{гидр.} = 4$ ч). Под действием фермента катализ протекает в более рыхлой опушке, где часть аминокислотных остатков входит в состав вторичных структур ($n_{гидр.}$), а часть находится в «свободном» состоянии ($n_{св.пр.}$). Время формирования проростка $T_{пр.}$ можно определить из выражения

$$T_{пр.} = 0,5 n_{св.пр.} + 4 n_{гидр.},$$

где $n_{св.пр.} = 12$, $n_{гидр.} = 23$.

Оценка $T_{пр.}$ по данным приведенного выше выражения дает $T_{пр.} = 98$ ч, что примерно соответствует данным, полученным в работе [1] – 96 ч. Согласно источнику [20],

LREQPQQNECQLERLDALEPDNRIESEGGLIETWNPNNKQFRCA~~GV~~ALS~~R~~ATLQ~~R~~
 NALRRPYYSNAPQEIFIQQNGYFGMVFP~~GC~~PETFEEPQESEQGE – 100

GRRYDRHQKVNRFREGDIIAVPTGIVFWMYNDQDTPVIAVSLTDIRSSNNQLDQ
 MPRRFYLAGNHEQEF~~LQYQHQQGGKQE~~QENEGNNIFSGFKRDFLE – 100

DAFNVNRHIVDRLQGRNEDEEKGAIVKVKGGLSIIISPPEKQARHQREGS~~R~~QEEDE
 DEEKQPRHQ~~RGS~~QEEEEDEDEERQPRHQRRRGEEEEEDKKER~~GG~~S – 100

QK~~G~~KSRRQGDNGLEETVCTAKLRLNIGPSSSPDIYNPEAGR~~I~~KT~~V~~TS~~L~~DL~~P~~VLR
 WLKLSAEHGS~~L~~HKNAMFVPHYNLNANSIIYALKGRARLQV~~V~~NCNGN – 100

TVFDGELEAGRAL~~T~~VPQNYAVAAKSLSDRF~~S~~YVAFK~~T~~NDRAGIARLAGTSSVIN
 NLP~~L~~LDVVAATFN~~L~~Q~~R~~NEARQLK SNNPFKFLVPARESEN~~R~~ASA – 96

Последовательность аминокислотных остатков легумина LegA (3KSC, CAA10722), где N = 496, Nc = 359. Жирным шрифтом выделены аминокислотные остатки, которые после гидролиза LegA находятся в семени в виде отдельных аминокислотных остатков; ядро LegA – домен с N₄ = 232 – выделено желтым цветом

LegA amino acid sequence (3KSC, CAA10722) where N = 496, Nc = 359. A.a.r., which after hydrolysis of LegA are in the seed in the form of separate a.a.r. are highlighted in bold; LegA core – domain with N₄ = 232 highlighted in yellow

оптимальное время проращивания гороха составляет от 2 до 4 сут. Если в указанном выражении взять $t_{\text{гидр.}} = 3$ ч, то время проращивания $T_{\text{пр.}}$ составит 75 ч или 3,125 сут., т.е. оно будет зависеть от сорта гороха и условий проращивания.

После отделения проростков обычно оставшуюся часть семян высушивают, а затем перерабатывают в муку. Этот подход частично (без отделения проростков) был реализован при проведении исследований для патента [21], когда из зерна гороха путем его предварительного замачивания и проращивания в течение 24–26 ч, а также последующей обработки комплексом ферментов высушиванием или экструдированием в две стадии и измельчением с отделением оболочек от зерна получают гранулированный продукт, используемый при приготовлении продуктов питания. Добавление муки, полученной из проросшего семени гороха с отделенными проростками, к напиткам, студням, киселям, соусам способствует улучшению вкуса и текстуры конечных продуктов, повышает их пищевую и биологическую ценность, а также усвояемость белка в готовых продуктах [22–24].

Тем не менее мука, полученная из семян после отделения проростков, будет отличаться от муки, полученной из спелого гороха [2]. В процессе прорастания молекулы легумина гороха подвергаются воздействию ферментов, что приводит к резкому изменению их химического строения. Части белка, образующие опушку домена, расщепляются под действием ферментов (см. рис. 1). В результате гидролизованый белок гороха представляет собой смесь пептидов (табл. 2) с более низкими молекулярными массами, поэтому использование их в качестве добавок к различным пищевым продуктам, особенно жидкой консистенции, требует соответствующей коррекции их концентрации [20].

Таблица 2. Аминокислотный состав пептидов после первой стадии гидролиза легумина *LegA*

Table 2. Amino acid composition of peptides after the first stage of legumin *LegA* hydrolysis

Число аминокислотных остатков	Аминокислотные остатки в составе пептидов	Число пептидов
2	DA, QF, CA, VA, AT, NA, YF, NI, PV, EA, SD, IA	12
3	TND, NEA, NPF, VPA, ASA	5
4	EPDN, IESE, MVFP, TVTS, SAEH, ESEN	6
5	NTVFD	1
6	QVVNCN, FSYVAF	2
8	IETWNPNN, NANSIYA, DVVAATFN	3
9	NAMFVPHYN	1
10	TVPQNYAVAA	1
11	EQPQQNECQLE	1
12	PSSSPDIYNPEA	1
232	Домен с $N_4 = 232$ – ядро легумина	1

Кроме того, несмотря на высокую пищевую ценность, семена бобовых являются источником антинутриентов (веществ, препятствующих действию пищеварительных ферментов), которые замедляют переваривание и всасывание многих компонентов пищи. Растения обычно синтезируют ряд вторичных метаболитов в качестве части своей защитной системы от травоядных, насекомых или средства выживания в неблагоприятных условиях роста. Если такие растения потребляют животные или люди, эти соединения могут вызывать ряд неблагоприятных физиологических эффектов (ощущение терпкости, горечи и др.). Однако исследования показали, что предварительное проращивание эффективно снижает содержание неусвояемых компонентов бобовых [25–27].

Наряду с рассмотренными пептидами, которые образуются при ферментативном гидролизе белков, в состав семян входят собственные растительные пептиды (согласно источнику [25], от 0,2 до 2,6%), являющиеся важными функциональными пищевыми ингредиентами. Эти пептиды обладают антимикробными свойствами, проявляют антиоксидантные, иммуностимулирующие, антистрессовые, антитромботические и другие эффекты. Польза их для здоровья во многом зависит от аминокислотных последовательностей пептидов, молекулярной массы, гидрофобных/гидрофильных свойств и распределения заряда по поверхности молекулы. Применение биологически активных пептидов в различных пищевых рецептурах стало одним из трендов в производстве функциональных продуктов питания [25]. Но и они в процессе формирования проростков будут подвергаться гидролизу, если содержат аминокислоты глицин (G), лейцин (L), аргинин (R) и лизин (K). В результате перечисленные выше свойства необходимо будет корректировать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования показано, что продукт, полученный из проросших семян гороха после отделения проростков, по содержанию белка и пептидов существенно отличается от муки, полученной из спелого гороха, за счет не только гидролиза крахмала, но и поэтапного гидролиза белка, который начинается с опушки домена легумина. В результате гидролизованый белок гороха представляет собой смесь пептидов с более низкими молекулярными массами с количеством аминокислотных остатков преимущественно от 2 до 12. Увеличение содержания короткоцепочечных пептидов (по данным работы [1], в среднем на 14,0% (см. табл. 1)) повышает растворимость белкового компонента муки и требует соответствующей коррекции их концентрации при использовании в качестве добавок к различным пищевым продуктам, особенно жидкой консистенции.

Таким образом, бобовые культуры, в частности горох, являются богатым источником макро- и микронутриентов, в том числе и после использования их семян для производства проростков путем проращивания. Однако использование семян после отделения проростков в пищевых целях требует учета таких факторов, как продолжительность проращивания и глубина протеолиза основного белка гороха легумина, особенно при реализации в пищевых технологиях (коррекция концентрации пептидов в конечных продуктах).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Андреев Н.Р., Гольдштейн В.Г., Вассерман Л.А., Носовская Л.П., Адикаева Л.В. Исследование модификации крахмала при проращивании зерна гороха, нута и голозерного ячменя // Достижения науки и техники АПК. 2020. Т. 34. N 12. С. 90–94. DOI: 10.24411/0235-2451-2020-11215. EDN: KBZAKS.
2. Шелепина Н.В. Использование продуктов переработки зерна гороха в пищевых технологиях // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6. N 4. С.110–118. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-4-110-118. EDN: ХНУЈGR.
3. Мячикова Н.И. Сорокопудов В.Н., Биньковская О.В., Думачева Е.В. Пророщенные семена как источник пищевых и биологически активных веществ для организма человека // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. 2014. N 2. С. 28–29. EDN: BYDSFV.
4. Кыдыралиев Н.А., Шаршембиева А.М. Перспективы использования проростков зернобобовых в питании школьников // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2019. N 12. С. 108–113. DOI: 10.26104/NNTIK.2019.45.557. EDN: LDAAPN.
5. Benincasa P., Falcinelli B., Lutts S., Stagnari F., Galieni A. Sprouted grains: a comprehensive review // Nutrients. 2019. Vol. 11, no. 2. P. 421. DOI: 10.3390/nu11020421.
6. Marton M., Mandoki Zs., Csapo-Kiss Zs., Csapo J. The role of sprouts in human nutrition. A review // Acta Universitatis Sapientiae, Alimentaria. 2010. Vol. 3. P. 81–117.
7. Мячикова Н.И., Биньковская О.В., Чижова С.В., Рудычева Е.В. Использование пророщенных семян в составе продуктов питания // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2012. N 2. С. 149–152. EDN: PLSEBZ.
8. Гаптар С.А., Сороколетов О.Н., Тарабанова Е.В., Кошелева Е.А., Лисиченок О.В., Головки А.Н. Расширение ассортиментной линейки пищевых продуктов специализированного назначения и функциональной направленности // Инновации и продовольственная безопасность. 2021. N 4. С. 55–67. DOI: 10.31677/2072-6724-2021-34-4-56-67. EDN: MVJEGJ.
9. Miyahira R.F., de Oliveira Lopes J., Costa Antunes A.E. The use of sprouts to improve the nutritional value of food products: a brief review // Plant Foods for Human Nutrition. 2021. Vol. 76. P. 143–152. DOI: 10.1007/s11130-021-00888-6.
10. Prakash S., Sharma S., Yadav Kh., Yadav R. Biochemical analysis of amylases during germination of buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) seeds: a pharmaceutical plant // International Journal of Science and Research Methodology. 2015. Vol. 2, no. 1. P. 31–46.
11. Geng J., Li J., Zhu F., Chen X., Du B., Tian H., Li J. Plant sprout foods: biological activities, health benefits, and bioavailability // Journal of Food Biochemistry. 2022. Vol. 46, no. 3. P. e13777. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13777>.
12. Потемкина Н.С., Крутько В.Н., Мамиконова О.А., Розенблит С.И. Разработка профилактических и геропротекторных пищевых рационов, оптимизирующих продовольственную корзину населения РФ // Вестник восстановительной медицины. 2016. N 1. С. 69–75. EDN: TVOVLB.
13. Isoflavones: chemistry, analysis, function and effects / ed. V.R. Preedy. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. 683 p.
14. Губаненко Г.А., Речкина Е.А., Наймушина Л.В., Маюрникова Л.А., Мацкевич И.В., Балябина Т.А. Технология переработки ростков пшеницы с получением порошка из выжимок с высоким содержанием биологически активных веществ // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2019. Т. 81. N 2. С. 154–161. DOI: 10.20914/2310-1202-2019-2-154-161. EDN: RIRTAV.
15. Иванова М.И., Кашлева А.И., Разин А.Ф. Проростки – функциональная органическая продукция (обзор) // Вестник Марийского государственного университета. Серия «Сельскохозяйственные науки. Экономические науки». 2016. Т. 2. N 3. С. 19–29. EDN: WNCRGТ.
16. Потемкина Н.С., Крутько В.Н., Мамиконова О.А. Оздоровительный, профилактический и геропротекторный рацион, основанный на повседневных продуктах питания // Вестник восстановительной медицины. 2015. N 2. С. 52–58. EDN: UFZMYN.
17. Waliat S., Arshad M.S., Hanif H., Ejaz A., Khalid W., Kauser S., et al. A review on bioactive compounds in sprouts: extraction techniques, food application and health functionality // International Journal of Food Properties. 2023. Vol. 26, no. 1. P. 647–665. DOI: 10.1080/10942912.2023.2176001.
18. Aslani Z., Mirmiran P., Alipur B., Bahadoran Z., Farhangi M.A. Lentil sprouts effect on serum lipids of overweight and obese patients with type 2 diabetes // Health Promotion Perspectives. 2015. Vol. 5, no. 3. P. 215–224. DOI: 10.15171/hpp.2015.026.
19. Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. Роль цистеина в формировании доменных структур папаина и легумина гороха, принимающих участие в ограниченном протеолизе // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 4. С. 642–650. DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-4-642-650. EDN: XVTEAW.
20. Матвеев Ю.И. Влияние молекулярной массы биополимера на критическую концентрацию гелеобразования // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47. N 5. С. 787–794. EDN: HSAGPX.
21. Пат. № 2505079, Российская Федерация, А23L 1/20, А23K 1/00. Способ получения гранулированных продуктов для пищевых и кормовых целей из зернобобовых и зерновых культур / В.Ф. Король, Г.Н. Лахмоткина. Заявл. 03.08.2011; опубл. 27.01.2014. Бюл. № 3.
22. Эргашев А.Ш., Додаев К.О., Кобилова Г.И., Максумова Д.К. Использование муки из проросших зерен маш в производстве соус-паст // Universum: технические науки. 2022. N 6-4. С. 34–37. DOI: 10.32743/UniTech.2022.99.6.13893. EDN: UOUNNH.
23. Xu M., Jin Z., Simsek S., Hall C., Rao J., Chen B. Effect of germination on the chemical composition, thermal, pasting, and moisture sorption properties of flours from chickpea, lentil, and yellow pea // Food Chemistry. 2019. Vol. 295. P. 579–587. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.05.167.
24. Erba D., Angelino D., Marti A., Manini F., Faoro F., Morreale F., et al. Effect of sprouting on nutritional quality of pulses // International Journal of Food Sciences and Nutrition. 2019. Vol. 70, no. 1. P. 30–40. DOI: 10.1080/09637486.2018.1478393.
25. Ахангаран М., Афанасьев Д.А., Чернуха И.М., Машенцева Н.Г., Гаравири М. Биоактивные пептиды и антипитательные вещества нута: характеристика и свойства

(обзор) // Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. 2022. N 1. С. 214–223. DOI: 10.30901/2227-8834-2022-1-214-223. EDN: DIILUR.

26. Бычкова Е.С., Бычков А.А., Иванов И.В., Ломовский О.И., Огиенко А.Г. Разработка рецептур супов-пюре на основе горохового гидролизата. Часть I. Механоферментативный гидролиз белкового растительного сырья для получения специализированных

продуктов питания // Пищевая промышленность. 2016. N 10. С. 38–42. EDN: XBSOKX.

27. Бычкова Е.С., Рождественская Л.Н., Погорова В.Д., Госман Д., Бычков А.А. Технологические особенности и перспективы использования растительных белков в индустрии питания. Часть 2. Способ снижения антипитательных свойств растительного сырья // Хранение и переработка сельхозсырья. 2018. N 3. С. 46–54. EDN: YVSGWT.

REFERENCES

1. Andreev N.R., Goldshtein V.G., Wasserman L.A., Nosovskaya L. P., Adikaeva L.V. Study of starch modification during germination of pea, chickpea, and huskless barley grain. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK = Science and Technology of AIC*. 2020;34(12):90-94. (In Russian). DOI: 10.24411/0235-2451-2020-11215. EDN: KBZAKS.

2. Shelepina N.V. Use of pea processing products in food technologies. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2016;6(3):110-118. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-4-110-118. EDN: XHYJGP.

3. Myachikova N.I., Sorokopudov V.N., Binkovskaya O.V., Dumacheva E.V. Germinated seeds as a source of nutrients and bioactive substance for human body. *Ratsional'noe pitanie, pishchevye dobavki i biostimulyatory = Balanced Diet, Nutritional Supplements and Biostimulants*. 2014;2:28-29. (In Russian). EDN: BYDSFV.

4. Kydyraliev N.A., Sharshembieva A.M. Perspectives for the use of seedlings of legumes in schoolchildren nutrition. *Nauka, novye tekhnologii i innovatsii Kyrgyzstana*. 2019;12:108-113. (In Russian). DOI: 10.26104/NNTIK.2019.45.557. EDN: LDAAPN.

5. Benincasa P., Falcinelli B., Lutts S., Stagnari F., Galieni A. Sprouted grains: a comprehensive review. *Nutrients*. 2019;11(2):421. DOI: 10.3390/nu11020421.

6. Marton M., Mandoki Zs., Csapo-Kiss Zs., Csapo J. The role of sprouts in human nutrition. A review. *Acta Universitatis Sapientiae, Alimentaria*. 201;3:81-117.

7. Myachikova N.I., Binkovskaya O.V., Chizhova S.V., Rudycheva E.V. Use of germinated seeds in the foodstuff. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2012;2:149-152. (In Russian). EDN: PLSEBZ.

8. Gaptar S.L., Sorokoletov O.N., Tarabanova E.V., Kosheleva E.A., Lisichenok O.V., Golovko A.N. Expanding the range of food products for special purpose and functionality. *Innovatsii i prodovol'stvennaya bezopasnost' = Innovations and Food Safety*. 2021;4:55-67. (In Russian). DOI: 10.31677/2072-6724-2021-34-4-56-67. EDN: MVJEGJ.

9. Miyahira R.F., de Oliveira Lopes J., Costa Antunes A.E. The use of sprouts to improve the nutritional value of food products: a brief review. *Plant Foods for Human Nutrition*. 2021;76:143-152. DOI: 10.1007/s11130-021-00888-6.

10. Prakash S., Sharma S., Yadav Kh., Yadav R. Biochemical analysis of amylases during germination of buckwheat (*Fagopyrum esculentum*) seeds: a pharmaceutical plant. *International Journal of Science and Research Methodology*. 2015;2(1):31-46.

11. Geng J., Li J., Zhu F., Chen X., Du B., Tian H., Li J. Plant sprout foods: biological activities, health benefits, and bioavailability. *Journal of Food Biochemistry*. 2022;46(3):e13777. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13777>.

12. Potemkina N.S., Krut'ko V.N., Mamikonova O.A., Rozenblit S.I. The method of creating preventive and geroprotective ration and optimization of the food basket of the Russian Federation. *Vestnik vosstanovitel'noj mediciny = Bulletin of Rehabilitation Medicine*. 2016;1:69-75. (In Russian). EDN: TVOVLB.

13. Preedy V.R. *Isoflavones: chemistry, analysis, function and effects*. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2013, 683 p.

14. Gubanenko G.A., Rechkina E.A., Naymushina L.V., Mayurnikova L.A., Matskevich I.V., Balyabina T.A. Wheat sprouts processing technology and powder receiving from the marcs with high content of the biological active substances. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii = Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2019;81(2):154-161. (In Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2019-2-154-161. EDN: RIRTAV.

15. Ivanova M.I., Kashleva A.I., Razin A.F. Sprouts – functional organic products (overview). *Vestnik Mariiskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya "Sel'skokhozyaistvennyye nauki. Ekonomicheskije nauki" = Vestnik of the Mari State University. Chapter "Agriculture. Economics"*. 2016;2(3):19-29. (In Russian). EDN: WNCRTG.

16. Potemkina N.S., Krut'ko V.N., Mamikonova O.A. The improving, preventive and geroprotective diet based on daily food. *Vestnik vosstanovitel'noj mediciny = Bulletin of Rehabilitation Medicine*. 2015;2:52-58. (In Russian). EDN: UFZMYN.

17. Waliat S., Arshad M.S., Hanif H., Ejaz A., Khalid W., Kauser S., et al. A review on bioactive compounds in sprouts: extraction techniques, food application and health functionality. *International Journal of Food Properties*. 2023;26(1):647-665. DOI: 10.1080/10942912.2023.2176001.

18. Aslani Z., Mirmiran P., Alipur B., Bahadoran Z., Farhangi M.A. Lentil sprouts effect on serum lipids of overweight and obese patients with type 2 diabetes. *Health Promotion Perspectives*. 2015;5(3):215-224. DOI: 10.15171/hpp.2015.026.

19. Matveev Yu.I., Averyanova E.V. The role of cysteine in the formation of domain structures of papain and legumin in peas, involved in limited proteolysis. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(4):642-650. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2021-11-4-642-650. EDN: XVTEAW.

20. Matveev Yu.I. Effect of the molecular mass of a biopolymer on the critical gelation concentration. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2005;47(5):787-794. (In Russian). EDN: HSAGPX.

21. Korol' V.F., Lakhmotkina G.N. *Method for production of granulated leguminous and cereal crops products for food and fodder purposes*. Patent RF, no. 2505079; 2014. (In Russian).

22. Ergashev A.Sh., Dodaev K.O., Kobilova G.I., Maksimova D.K. Use of flour from spirited mash grains in the production of sauce pastes. *Universum: tekhnicheskije nauki*. 2022;6-4:34-37. (In Russian). DOI: 10.32743/UniTech.2022.99.6.13893. EDN: UOUNNH.

23. Xu M., Jin Z., Simsek S., Hall C., Rao J., Chen B. Effect of germination on the chemical composition, thermal, pasting, and moisture sorption properties of flours from chickpea, lentil, and yellow pea. *Food Chemistry*. 2019;295:579-587. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.05.167.

24. Erba D., Angelino D., Marti A., Manini F., Faoro F., Morreale F., et al. Effect of sprouting on nutritional quality of pulses. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 2019;70(1):30-40. DOI: 10.1080/09637486.2018.1478393.

25. Ahangaran M., Afanasev D.A., Chernukha I.M., Mashentseva N.G., Gharaviri M. Bioactive peptides and

antinutrients in chickpea: description and properties (a review). *Trudy po prikladnoi botanike, genetike i selektsii = Proceedings on applied botany, genetics and breeding*. 2022;1:214-223. (In Russian). DOI: 10.30901/2227-8834-2022-1-214-223. EDN: DIILUR.

26. Bychkova E.S., Bychkov A.L., Ivanov I.V., Lomovsky O.I., Ogienko A.G. Development of recipes of cream soups based on pea proteins hydrolysate. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 2016;10:38-42. (In Russian). EDN: XBSOKX.

27. Bychkova E.S., Rozhdestvenskaya L.N., Pogorova V.D., Gosman D.V., Bychkov A.L. Technological features and prospects of using vegetable proteins in the food industry. Part 2. Method for reducing the anti-nutritional properties of plant materials. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya = Storage and Processing of Farm Products*. 2018;3:46-54. (In Russian). EDN: YVSGWT.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Матвеев Юрий Игнатьевич,

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4,
Российская Федерация,
yu.matveev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4670-9846>

Аверьянова Елена Витальевна,

д.т.н., доцент, доцент,
Бийский технологический институт (филиал)
Алтайского государственного технического
университета им. И.И. Ползунова,
659305, г. Бийск, ул. им. Героя Советского
Союза Трофимова, 27, Российская Федерация,
✉ averianova.ev@bti.secna.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2144-1238>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.08.2023.
Одобрена после рецензирования 13.09.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yuri I. Matveev,

Cand. Sci. (Physics and Mathematics),
Senior Researcher,
N.M. Emanuel Institute
of Biochemical Physics RAS,
4, Kosygin St., Moscow, 117997,
Russian Federation,
yu.matveev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4670-9846>

Elena V. Averyanova,

Dr. Sci. (Engineering.), Associate Professor,
Associate Professor,
Biysk Technological Institute (branch)
of the Altay State Technical University,
27, Hero of the Soviet Union Trofimov St., Biysk,
659305, Russian Federation,
✉ averianova.ev@bti.secna.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2144-1238>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests
regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 30.08.2023.
Approved after reviewing 13.09.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

Научная статья
УДК 577.352.3
EDN: MAEZIW
DOI: 10.21285/achb.902



Изучение влияния ионов меди на состав фитостероидов вакуолярной мембраны *Beta vulgaris* L.

Е.В. Спиридонова, И.С. Капустина✉, В.В. Гурина,
Н.В. Семёнова, Н.В. Озолина

Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Целью исследования являлось изучение влияния различных концентраций ионов меди на состав фитостероидов вакуолярной мембраны (тонопласта) корнеплодов столовой свеклы (*Beta vulgaris* L.). Для характеристики стресса, вызванного действием ионов меди, проводилось кондуктометрическое изучение проницаемости клеточных мембран и определение уровня перекисного окисления липидов. В результате установлено, что в присутствии меди происходит увеличение этих показателей в тканях корнеплодов столовой свеклы. Среди фитостероидов тонопласта были изучены β -ситостерин, стигмастерин, кампестерин и холестерин. В составе клеточных мембран они выполняют структурную функцию, вносят вклад в образование липидных микродоменов, оказывают влияние на рост и развитие растений, а также участвуют в ответных реакциях растений на стресс. Изучение влияния ионов меди на фитостероиды тонопласта показало, что большую часть из них занимает свободная форма. В присутствии 100 мкМ меди было выявлено существенное увеличение содержания кампестерина. Важным показателем состояния растительных мембран являются отношения стигмастерина/ β -ситостерина и 24-метил-/этилстероидов, которые могут влиять на ответ растений на стресс. Выявленные увеличения в соотношениях стигмастерина/ β -ситостерина и 24-метил-/этилстероидов, вероятно, выступают в роли одного из механизмов регулирования функционирования тонопласта в условиях стресса, вызванного ионами меди. Таким образом, полученные результаты могут говорить об участии клеточных мембран, в том числе тонопласта, в механизмах адаптации клеток тканей корнеплодов столовой свеклы к стрессу, вызванному ионами меди.

Ключевые слова: *Beta vulgaris* L., медь, стресс, вакуолярная мембрана (тонопласт), стероиды

Финансирование. Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-26-00208 (<https://rscf.ru/project/23-26-00208/>) на оборудовании Центра коллективного пользования «Биоаналитика» Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск, Российская Федерация).

Для цитирования: Спиридонова Е.В., Капустина И.С., Гурина, В.В. Семёнова Н.В., Озолина Н.В. Изучение влияния ионов меди на состав фитостероидов вакуолярной мембраны *Beta vulgaris* L. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 90–98. DOI: 10.21285/achb.902. EDN: MAEZIW.

PHYSICO-CHEMICAL BIOLOGY

Original article

Effect of copper ions on the composition of phytosterols of the vacuolar membrane of *Beta vulgaris* L.

Ekaterina V. Spiridonova, Irina S. Kapustina✉, Veronica V. Gurina,
Natalia V. Semyonova, Natalia V. Ozolina

Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. The study set out to investigate the effect of different concentrations of copper ions on the composition of phytosterols of the vacuolar membrane (tonoplast) of beetroot (*Beta vulgaris* L.). To characterise the stress caused by the action of copper ions, a conductometric study of the permeability of cell membranes and the level of lipid peroxidation was carried out. The results demonstrate an increase in these indicators in beetroot tissues. Among tonoplast phytosterols, β -sitosterol, stigmasterol, campesterol, and cholesterol were studied. In cell membranes, these phytosterols perform a structural function, contributing to lipid microdomain formation, influencing plant

growth and development, and participating in plant responses to stress. The study of the effect of copper ions on tonoplast phytosterols showed most of them to be occupied by the free form. In the presence of 100 μM copper, a significant increase in campesterol content was detected. The ratio of stigmasterol/ β -sitosterol and 24-methyl-ethylsterol, which may influence the stress response of plants, is an important indicator of plant membrane health. The observed increases in the ratios of stigmasterol/ β -sitosterol and 24-methyl-ethylsterols can be explained in terms of mechanisms for regulating the functioning of the tonoplast under stress caused by copper ions. Thus, the obtained results may indicate the participation of cell membranes, including tonoplast, in the mechanisms of adaptation of beetroot tissue cells to stress caused by copper ions.

Keywords: *Beta vulgaris* L., copper, stress, vacuolar membrane (tonoplast), sterols

Funding. The study was funded by the grant of the Russian Science Foundation no. 23-26-00208, <https://rscf.ru/project/23-26-00208/>. The equipment of the Bioanalytica Center for Collective Use of the Siberian Institute of Plant Physiology and Biochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk) was used.

For citation: Spiridonova E.V., Kapustina I.S., Gurina N.V., Semyonova N.V., Ozolina N.V. Effect of copper ions on the composition of phytosterols of the vacuolar membrane of *Beta vulgaris* L. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):90-98. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.902. EDN: MAEZIW.

ВВЕДЕНИЕ

В результате протекания ряда природных процессов и постоянной антропогенной нагрузки происходит увеличение содержания тяжелых металлов в почве, воде и в воздухе. Данное обстоятельство отражается как на росте и развитии растений и животных, так и на жизни и здоровье человека [1]. В связи с этим большое внимание во всем мире уделяется изучению последствий, вызванных действием тяжелых металлов. С целью решения проблем загрязнения почвы и воды активно применяются комплекс методов очистки с использованием зеленых растений – фиторемедиация. В числе прочих в данный комплекс входят методы, направленные на улучшение устойчивости растений, которая зависит от функционирования разнообразных молекулярных механизмов на разных уровнях организации.

Наряду с другими абиотическими стрессами, воздействие на растения высоких концентраций тяжелых металлов приводит к окислительному стрессу [2]. В результате этого происходят повреждения на клеточном и молекулярном уровнях. На уровне клетки самой уязвимой структурой, повреждаемой при стрессе, являются мембраны. Перекисное окисление липидов, вызванное действием тяжелых металлов, приводит к нарушению целостности клеточных мембран. В результате этих нарушений происходит выход из клетки различных веществ, а также изменения в составе липидов и белков [1]. Для того чтобы избежать токсического действия тяжелых металлов в растениях, существует ряд механизмов, один из которых связан с удалением тяжелых металлов в вакуоль, что способствует нормальному функционированию физиолого-биохимических процессов. Перенос ионов через вакуолярную мембрану (тонопласт) происходит благодаря определенным белкам, осуществляющим этот процесс за счет трансмембранного потенциала, генерируемого протонными помпами (V-H⁺-АТФазой и V-H⁺-пирофосфатазой) [3]. В настоящее время доказана существенная роль мембранных липидов, в том числе и стероидов, в регуляции активности протонных помп тонопласта [4]. По своей природе стероиды оказывают упорядочивающее действие на структуру мембран, способствуя повышению микровязкости мембраны и возможному уменьшению ее проницаемости [5]. Кроме

структурных функций стероиды обладают регуляторной ролью. В растениях стероиды являются предшественниками растительных гормонов brassinosterоидов, влияющих на рост и развитие растений. Помимо этого, стероиды участвуют в формировании липидных микродоменов, выступающих в качестве платформ для сигнальных ферментных комплексов, которые играют важную роль в механизмах передачи сигналов в клетке и в регуляции различных белков [6]. Таким образом, изменения в составе мембранных стероидов могут выступать в роли механизма регуляции активности мембраносвязанных ферментов и ответных реакций растений на стрессовое воздействие.

Медь (Cu²⁺) является одним из незаменимых микроэлементов. Она играет большую роль в жизнедеятельности человека, животных и растений. В растениях медь выступает в роли кофактора в ряде ферментов и выполняет важные функции в фотосинтезе, дыхании и цепи переноса электронов, а также является структурным компонентом защитных генов [7]. Тем не менее высокие концентрации этого элемента приводят к нарушению протекания нормальных физиологических процессов.

Данное исследование направлено на понимание молекулярных механизмов, лежащих в основе устойчивости растений к воздействию ионов меди, необходимых для совершенствования методов фиторемедиации. Целью настоящей работы является анализ изменений в содержании фитостероидов вакуолярной мембраны корнеплодов столовой свеклы, происходящих в ответ на действие ионов меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали корнеплоды столовой свеклы (*Beta vulgaris* L.). Изучение влияния меди проводилось в модельных экспериментах как на уровне тканей, так и на уровне изолированных вакуолярных мембран. Для определения уровня проницаемости клеточных мембран применяли кондуктометрический метод [8] с небольшими модификациями. Ткань корнеплодов столовой свеклы нарезают на диски одинаковой толщины (1 мм), затем промывали в дистиллированной воде, обсушивали и брали навески по 0,5 г. Сразу после этого приливали раствор CuSO₄·5H₂O как

источник ионов меди, в контрольном варианте использовали дистиллированную воду. Инкубировали 30 мин при комнатной температуре. Для создания условий стресса медь применяли в различных концентрациях (1, 10, 100, 200, 300 и 500 мкМ). После инкубации сливали растворы и вновь ополаскивали диски дистиллированной водой, затем приливали в каждый вариант опыта по 80 мл дистиллированной воды. В течение суток происходил выход электролитов, после чего определяли уровень проницаемости клеточных мембран с использованием кондуктометра ОК-104 (Radelkis, Венгрия) с платиновым электродом [9]. Для определения полного выхода электролитов раствор с дисками ткани доводили до кипения и выдерживали в течение 2 мин. После этого давали пробам остыть до комнатной температуры, доводили объем до исходной величины дистиллированной водой и измеряли электропроводность. Уровень выхода электролитов рассчитывали в процентах от полного выхода. Степень повреждения клеток тканей корнеплодов столовой свеклы после воздействия различных концентраций меди оценивали по величине коэффициента повреждаемости (КП) [8]. Величины КП отражают выход электролитов только в ответ на действие меди. Чем больше значение КП, тем меньше устойчивость растений к стрессовому воздействию.

Определение содержания первичных продуктов перекисного окисления липидов – диеновых конъюгатов – проводили по методике, описанной в источнике [10]. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-2000 («ОКБ Спектр», Россия) при 203 нм. Содержание диеновых конъюгатов в растительном материале выражали в нМ/г сухой массы.

Чтобы оценить влияние меди на фитостерины тонопласта, кусочки корнеплодов размером 1 см³ замачивали в растворе CuSO₄·5H₂O на 16 ч при комнатной температуре. Медь применяли в концентрациях 100 и 500 мкМ, поскольку при этих концентрациях наблюдалось выраженное увеличение содержания диеновых конъюгатов и электролитов. В контрольном варианте использовали дистиллированную воду.

Изолирование вакуолей и вакуолярных мембран проводили модифицированным макрообъемным методом, разработанным в лаборатории физиологии растительной клетки Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск, Россия) [11].

Для определения стерина проводили экстракцию общих липидов из тонопласта модифицированным методом Фолча [12]. Стерины выделяли и идентифицировали с помощью одномерной тонкослойной хроматографии на пластинках ПТСХ-АФ-В (Sorbfil, Россия) [13]. Стерины и их эфиры проявлялись на пластинке розово-голубыми пятнами, затем для них рассчитывали значения коэффициента подвижности, удерживания *R_f*. Далее с необработанной пластины шпателем снимали сорбент (зоны стерина и их эфиров), переносили в центрифужные пробирки объемом 10 мл и приливали по 1 мл хлороформа. После этого образцы интенсивно перемешивали на шейкере Works Minishaker Vortex Mixer MS1 S1 (IKA, Германия) и центрифугировали 5 мин при 3000 g на центрифуге ЦЛК-1 (СССР). Экстракт переносили в стеклянные виалы и удаляли хлороформ под током азота, чтобы избежать окисления. В дальнейшем

к стеринам и их эфирам добавляли 20 мкг эргостерина в качестве внутреннего стандарта, поскольку он не встречается в растениях. Для получения летучих производных, стерина и эфиров стерина их подвергали силилированию [14]. Полученные триметилсилильные производные стерина анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием хромато-масс-спектрометра 5973/6890N MSD/DS (Agilent Technologies, США). Идентификацию свободных стерина и их эфиров осуществляли при помощи стандартов, сравнением времени удерживания и по библиотеке масс-спектров NIST08, Wiley7. В качестве стандартов использовали холестерин, стигмастерин, кампестерин (Sigma-Aldrich, США) и β-ситостерин (European Pharmacopoeia Reference Standard, Франция). Количественное определение стерина проводили методом внешней калибровки с учетом отклика внутреннего стандарта.

Выполненные эксперименты проводили в трех – пяти независимых биологических и трех аналитических повторностях с последующим расчетом средних значений и их стандартной ошибки. Статистическую обработку результатов проводили методом LSD Фишера. Расчеты выполняли с использованием программ SigmaPlot и Microsoft Excel.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Любое стрессовое воздействие оказывает влияние на проницаемость клеточных мембран, которую можно оценить по выходу электролитов в инкубационный раствор [15]. На начальном этапе исследования проводилась работа по изучению стрессового воздействия меди на ткани корнеплодов столовой свеклы (*Beta vulgaris* L.). Для этого было изучено влияние различных концентраций ионов меди на проницаемость клеточных мембран вырезанных дисков тканей корнеплодов свеклы (рис. 1).

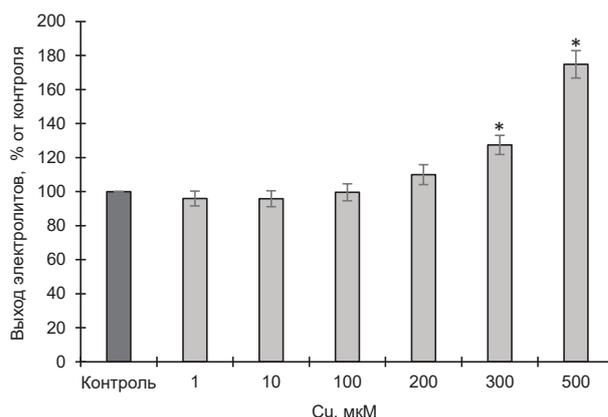


Рис. 1. Влияние различных концентраций ионов меди на выход электролитов из ткани корнеплодов столовой свеклы в инкубационный раствор. Статистическую значимость отличий определяли по методу LSD Фишера. * – различия с контролем достоверны при $P < 0,05$

Fig. 1. Effect of various concentrations of copper ions on the release of electrolytes from the tissue of table beet roots into the incubation solution. Statistical significance of differences was determined by Fisher's LSD method. * – differences with control are significant at $P < 0.05$

В результате проведенного исследования было отмечено, что применение концентраций до 100 мкМ включительно не оказывало существенного влияния на выход электролитов. Инкубация дисков свеклы при концентрации меди 200 мкМ приводила к повышению выхода электролитов, однако это увеличение по сравнению с контрольным вариантом было незначительным. Существенные различия по уровню электролитов в растворе были установлены для концентрации 300 и 500 мкМ меди, что говорит об увеличении проницаемости клеточных мембран. Похожее изменение в проницаемости клеточных мембран также в присутствии ионов меди были отмечены и на высечках из листьев кукурузы [8], однако они имели некоторые отличия. Это обстоятельство можно объяснить разным уровнем чувствительности изучаемых растительных объектов. При сравнении действия меди на проницаемость клеточных мембран с действием других тяжелых металлов выявляется неоднозначный характер [8, 16], связанный, по-видимому, с различным уровнем токсического действия каждого элемента.

Изучение степени повреждения тканей корнеплодов в присутствии меди оценивали по КП, величина которого отражает выход электролитов, вызванный только действием стрессового фактора на растительные клетки [8]. На рис. 2 представлены КП клеток тканей корнеплодов свеклы в присутствии различных концентраций ионов меди.

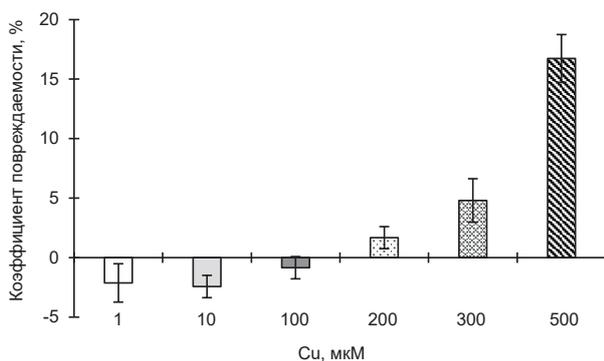


Рис. 2. Коэффициент повреждаемости клеток тканей корнеплодов столовой свеклы после воздействия различных концентраций меди

Fig. 2. Damage coefficient of tissue cells of root crops of table beet after exposure to various concentrations of copper

Оценивая полученные данные, можно увидеть, что значения КП зависят от концентрации применяемого тяжелого металла. Чем выше концентрация меди в инкубационном растворе, тем выше и КП клеток тканей свеклы. Высокое значение КП при 500 мкМ меди говорит о меньшей устойчивости клеток тканей корнеплодов свеклы к изучаемому стрессовому фактору. Таким образом, можно сказать, что медь в концентрации 300 и 500 мкМ оказывает токсическое действие на ткани корнеплодов свеклы, приводя к увеличению степени повреждения клеточных мембран, что оказывает влияние на снижение устойчивости клеток тканей к этому металлу.

К одному из факторов, влияющих на повреждение клеточных мембран, относится перекисное окисление

липидов, которое может приводить к обратимым или необратимым модификациям белков, нуклеиновых кислот, углеводов и липидов. Повреждая клеточные мембраны, перекисное окисление липидов оказывает влияние на их структуру и барьерную функцию [17]. Как и при других видах абиотического стресса, в ответ на действие тяжелых металлов в растениях развивается окислительный стресс [1, 18]. Одним из показателей влияния окислительного стресса на клеточные мембраны является образование диеновых конъюгатов, которые представляют собой первичные продукты перекисного окисления липидов. Для определения содержания диеновых конъюгатов после воздействия ионов меди применяли концентрации 100 и 500 мкМ. Изучение образования диеновых конъюгатов в ответ на обработку тканей корнеплодов различными концентрациями меди показало, что в обеих применяемых концентрациях происходило повышение величины этого показателя по сравнению с контролем (рис. 3).

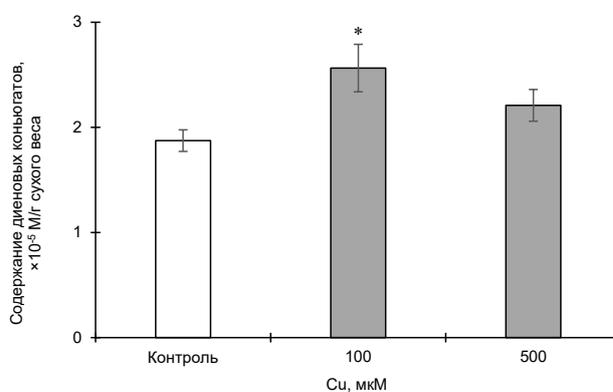


Рис. 3. Содержание продуктов перекисного окисления липидов в тканях корнеплодов столовой свеклы в норме (контроль) и в присутствии ионов меди. Статистическую значимость отличий определяли по методу LSD Фишера. * – различия с контролем достоверны при $P < 0,05$

Fig. 3. Content of lipid peroxidation products in the tissues of table beet roots in norm (control) and in the presence of copper ions. Statistical significance of differences was determined by Fisher's LSD method. * – differences with control are significant at $P < 0.05$

Наиболее значимые отличия были отмечены, когда кусочки тканей выдерживали в растворе, содержащем 100 мкМ меди. Увеличение количества диеновых конъюгатов может быть связано с негативным действием ионов меди на липиды мембран за счет их окисления, что приводит к нарушению проницаемости клеточных мембран.

В работе по изучению влияния меди на растения огурца и редиса, как и в наших исследованиях, было показано увеличение продуктов перекисного окисления липидов, только по содержанию малонового диальдегида [19]. Авторами отмечалось повышение величины перекисного окисления липидов в присутствии 100 мкМ ионов меди, и, как в нашем случае, при увеличении концентрации тяжелого металла происходило снижение уровня перекисного окисления липидов. Такая же тенденция была отмечена и в работе с растениями *Elodea densa* Planch., что, по-видимому, может быть связано с токсическим действием высоких концентраций металла,

влияющих на SH-содержащие белки, связывающие медь [20]. Кроме того, увеличение продуктов перекисного окисления липидов в присутствии меди отмечалось и в растениях пшеницы, шпината, галофитов и др. [21–23]. Полученные результаты указывают на негативное действие используемых концентраций меди на липидную составляющую тканей корнеплодов столовой свеклы, которое может приводить к изменению функциональных свойств клеточных мембран, в том числе тонопласта.

На сегодняшний день установлено, что немаловажную роль в ответных реакциях растительных клеток на окислительный стресс играют фитостерины [24]. Нами было изучено влияние различных концентраций ионов меди (100 и 500 мкМ) на стерин тонопласта корнеплодов столовой свеклы. Поскольку инкубация тканей в растворе меди сопровождалась условиями гипосмотического стресса, был использован соответствующий контроль с дистиллированной водой. Среди фитостеринов тонопласта были изучены β -ситостерин, стигмастерин, кампестерин и холестерин. В составе клеточных мембран они выполняют структурную функцию, играют важную роль в образовании липидных микродоменов, оказывают влияние на рост и развитие растений, а также участвуют в ответных реакциях растений на стресс [5].

В настоящем исследовании были проанализированы изменения, происходящие в составе свободных стерин и их эфиров (таблица).

Согласно полученным результатам, большую часть исследованных стерин тонопласта занимает свободная форма как в контроле, так и в условиях стресса, вызванного медью. Анализ содержания фитостеринов показал, что в присутствии 100 мкМ меди происходило существенное увеличение содержания кампестерина в обеих формах. Подобное повышение содержания кампестерина отмечалось и другими исследователями в стрессовых условиях [5, 25]. В растениях кампестерин является предшественником фитогормонов brassinosterоидов, которые оказывают влияние на регулирование роста и развитие растений. Статистически значимых

изменений в содержании остальных фитостеринов не отмечалось.

Важным показателем состояния растительных мембран является отношение стигмастерина к β -ситостерину. Согласно литературным данным, соотношение стигмастерина к β -ситостерину в мембране может влиять на ответ растительных клеток на различные виды стресса [26, 27]. При обработке тканей корнеплодов это соотношение увеличивалось, особенно в ответ на действие 100 мкМ меди. Данное изменение в соотношении связано с увеличением доли стигмастерина, которое могло произойти за счет снижения уровня его предшественника – β -ситостерина. Аналогичное повышение соотношения стигмастерин/ β -ситостерин в тонопласте отмечалось и при других видах стрессового воздействия [9, 28]. Стигмастерин является «стрессовым» стерин [5]. На плазмалемме было показано, что повышение содержания стигмастерина может изменять ее текучесть и проницаемость, ограничивая тем самым выход веществ в апопласт [26]. По-видимому, в ответ на действие 100 мкМ меди на ткани корнеплодов свеклы происходит похожее изменение текучести мембран, которое предотвращает увеличение выхода электролитов (см. рис. 1). Кроме этого, стигмастерин принимает участие в образовании липидных рафтов [6], которые могут участвовать в защитных механизмах растительных клеток. На вакуолярной мембране было обнаружено наличие таких липидных рафтов [29], содержание которых увеличивалось при стрессовом воздействии [30]. Можно предположить, что и в условиях стресса, вызванного медью, происходит подобное увеличение количества липидных рафтов, являющееся одним из защитных механизмов вакуолярной мембраны при стрессе.

В отличие от холестерина кампестерин, β -ситостерин и стигмастерин содержат метильные и этильные группы при 24-м атоме углерода боковой цепи. По этой особенности их делят на 24-метил- и этилстерины. Кампестерин содержит одну метильную группу, а β -ситостерин

Содержание свободных фитостеринов и их эфиров в тонопласте, выделенном из тканей корнеплодов столовой свеклы, после воздействия различных концентраций ионов меди, мкМ/1 мг общих липидов

Content of free phytosterols and their esters in the tonoplast isolated from the tissues of table beet roots after exposure to various concentrations of copper ions, $\mu\text{M}/1 \text{ mg}$ of total lipids

Стерины	Контроль	100 мкМ Cu^{2+}	500 мкМ Cu^{2+}
Свободные стерины			
Холестерин	0,13±0,00	0,20±0,02	0,19±0,03
Кампестерин	0,23±0,02	0,28±0,02*	0,21±0,01
Стигмастерин	0,45±0,08	0,53±0,04	0,42±0,05
β -ситостерин	1,93±0,06	1,70±0,20	1,71±0,05
Эфиры стерин			
Холестерин	0,19±0,02	0,18±0,02	0,17±0,00
Кампестерин	0,18±0,02	0,23±0,01*	0,17±0,00
Стигмастерин	0,32±0,06	0,40±0,05	0,37±0,01
β -ситостерин	0,46±0,03	0,49±0,02	0,39±0,06
Стигмастерин/ β -ситостерин	0,33±0,01	0,43±0,04*	0,37±0,03
24-метил-/этилстерины	0,13±0,01	0,17±0,02*	0,13±0,01
Сумма общих стерин	3,90±0,15	4,02±0,22	3,63±0,15

Примечание. Отношения стигмастерин/ β -ситостерин и 24-метил-/этилстерины рассчитывали по сумме свободных стерин и эфиров стерин. Статистическую значимость отличий определяли по методу LSD Фишера. * – различия с контролем достоверны при $P < 0,05$.

и стигмастерин – одну этильную группу при С24. Как было показано, соотношение количества 24-метил-/этилстероидов является важным показателем, регуляция которого влияет на процессы роста и развития растений, а также на ответы растений на стресс [31].

Анализ изменений в соотношении 24-метил-/этилстероидов тонопласта, выделенного из тканей корнеплодов и обработанного различными концентрациями меди, показал значимые различия при 100 мкМ меди (табл. 1). По сравнению с контролем происходило повышение количества 24-метил-/этилстероидов, главным образом за счет увеличения содержания обеих форм кампестерина. Интересно отметить, что при увеличении концентрации меди (500 мкМ) существенных изменений в содержании 24-метил-/этилстероидов не происходило.

Как уже было показано ранее, соотношение между 24-метил-/этилстероидами специфично для каждого вида растения, органа или ткани и любое изменение в составе или соотношении различных типов стероидов является важным критерием в регуляции клеточных

процессов [5]. Выявленные изменения в соотношении 24-метил-/этилстероидов могут выступать как один из механизмов регулирования функционирования тонопласта в условиях стресса, вызванного ионами меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования были выявлены изменения в проницаемости клеточных мембран, перекисном окислении липидов и составе фитостероидов тонопласта при стрессовом воздействии ионов меди на ткани корнеплодов столовой свеклы. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что клеточные мембраны, в том числе тонопласт, принимают участие в структурных и защитных механизмах в тканях корнеплодов в ответ на действие меди. На уровне вакуолярной мембраны в присутствии 100 мкМ меди происходит перераспределение фитостероидов за счет увеличения содержания кампестерина и изменения соотношений стигмастерин/ β -ситостерин и 24-метил-/этилстероиды.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Rahman Z., Singh V.P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr) (VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019. Vol. 191. P. 419. DOI: 10.1007/s10661-019-7528-7.
2. Feki K., Tounsi S., Mrabet M., Mhadhbi H., Brini F. Recent advances in physiological and molecular mechanisms of heavy metal accumulation in plants // *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. P. 64967–64986. DOI: 10.1007/s11356-021-16805-y.
3. Jiang Y.-T., Tang R.-J., Zhang Y.-J., Xue H.-W., Ferjani A., Luan S., et al. Two tonoplast proton pumps function in Arabidopsis embryo development // *New Phytologist*. 2020. Vol. 225, no. 4. P. 1606–1617. DOI: 10.1111/nph.16231.
4. Лось Д.А. Восприятие стрессовых сигналов биологическими мембранами. В кн.: Проблемы регуляции в биологических системах. Биофизические аспекты / под ред. А.Б. Рубина М. – Ижевск: Изд-во НИЦ «Регуляторная и хаотичная динамика», Институт компьютерных исследований, 2007. С. 329–360.
5. Валитова Ю.Н., Сулкарнаева А.Г., Минибаева Ф.В. Растительные стероиды: многообразие, биосинтез, физиологические функции (обзор) // *Биохимия*. 2016. Т. 81. N 8. С. 1050–1068. EDN: WJXJID.
6. Ozolina N.V., Kapustina I.S., Gurina N.V., Bobkova V.A., Nurminsky V.N. Role of plasmalemma microdomains (Rafts) in protection of the plant cell under osmotic stress // *Journal of Membrane Biology*. 2021. Vol. 254. P. 429–439. DOI: 10.1007/s00232-021-00194-x.
7. Mir A.R., Pichtel J., Hayat S. Copper: uptake, toxicity and tolerance in plants and management of Cu-contaminated soil // *BioMetals*. 2021. Vol. 34. P. 737–759. DOI: 10.1007/s10534-021-00306-z.
8. Грищенко Н.Н., Лукаткин А.С. Определение устойчивости растительных тканей к абиотическим стрессам с использованием кондуктометрического метода // *Поволжский экологический журнал*. 2005. N 1. С. 3–11. EDN: HSPMUH.
9. Ozolina N.V., Gurina N.V., Nesterkina I.S., Nurminsky V.N. Variations in the content of tonoplast lipids under abiotic stress // *Planta*. 2020. Vol. 251. P. 107. DOI: 10.1007/s00425-020-03399-x.
10. Владимир Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 252 с.
11. Салаяев Р.К., Кузеванов В.Я., Хаптагаев С.Б., Копытчук В.Н. Выделение и очистка вакуолей и вакуолярных мембран из клеток растений // *Физиология растений*. 1981. Т. 28. N 6. С. 1295–1305. EDN: WCTLVJ.
12. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues // *Journal of Biological Chemistry*. 1957. Vol. 226, no. 1. P. 497–509. DOI: 10.1016/S0021-9258(18)64849-5.
13. Malins D.C., Mangold H.K. Analysis of complex lipid mixtures by thin-layer chromatography and complementary methods // *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1960. Vol. 37. P. 576–578. DOI: 10.1007/BF02631604.
14. Дударева Л.В., Семенова Н.В., Нохсоров В.В., Рудикова Е.Г., Петров К.А. Компонентный состав фитостероидов надземной части хвоща пестрого *Equisetum variegatum* Schleich. ex. Web., произрастающего в северо-восточной Якутии // *Химия растительного сырья*. 2020. Т. 2. С. 133–139. DOI: 10.14258/jcprm.2020025555. EDN: HHWJMX.
15. Зауралов О.А., Лукаткин А.С. Кинетика экзоосмоса электролитов у теплолюбивых растений при действии пониженных температур // *Физиология растений*. 1985. Т. 48. N 3. С. 349–355.
16. Spiridonova E.V., Ozolina N.V., Nesterkina I.S., Gurina N.V., Nurminsky V.N., Donskaya L.I., et al. Effect of cadmium on the roots of beetroot (*Beta vulgaris* L.) // *International Journal of Phytoremediation*. 2019. Vol. 21, no. 10. P. 980–984. DOI: 10.1080/15226514.2019.1583722.
17. Møller I.M., Jensen P.E., Hansson A. Oxidative modifications to cellular components in plants // *Annual Review of Plant Biology*. 2007. Vol. 58. P. 459–481. DOI: 10.1146/annurev.arplant.58.032806.103946.
18. Thounaojam T.C., Panda P., Mazumdar P., Kumar D., Sharma G.D., Sahoo L., et al. Excess copper induced oxidative stress and response of antioxidants in rice // *Plant Physiology and Biochemistry*. 2012. Vol. 53. P. 33–39. DOI: 10.1016/j.plaphy.2012.01.006.

19. Михайлова И.Д., Лукаткин А.С. Перекисное окисление липидов в растениях огурца и редиса при действии тяжелых металлов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16. N 2. С. 206–210. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-206-210. EDN: WJKXVJ.

20. Некрасова Г.Ф., Ушакова О.С., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Бызов И.В. Действие ионов меди (II) и наночастиц оксидов меди на *Elodea densa* Planch. // Экология. 2011. N 6. С. 422–428. EDN: ONFZJX.

21. Лукаткин А.С., Грузнова К.А., Башмаков Д.И., Лукаткин А.А. Влияние регулятора роста эпин-экстра на растения пшеницы при действии тяжелых металлов // Агрехимия. 2019. N 2. С. 81–88. DOI: 10.1134/S0002188119020108. EDN: YWYDML.

22. Gong Q., Wang L., Dai T., Zhou J., Kang Q., Chen H., et al. Effects of copper on the growth, antioxidant enzymes and photosynthesis of spinach seedlings // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019. Vol. 171. P. 771–780. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.016.

23. Nesterov V., Bogdanova E., Makurina O., Rozina S., Rozentsvet O. Effect of NaCl, copper and cadmium ions on halophytes with different types of salt resistance: accumulation, physiological and biochemical reactions // Functional Plant Biology. 2021. Vol. 48, no. 10. P. 1053–1061. DOI: 10.1071/FP21083.

24. Wang T., Hicks K.B., Moreau R. Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates // Journal of the American Oil Chemists – Society. 2002. Vol. 79, no. 12. P. 1201–1206. DOI: 10.1007/s11746-002-0628-x.

25. Kumar M.S.S., Ali K., Dahuia A., Tyagi A. Role of phytosterols in drought stress tolerance in rice // Plant

Physiology and Biochemistry. 2015. Vol. 96. P. 83–89. DOI: 10.1016/j.plaphy.2015.07.014.

26. Wang K., Senthil-Kumar M., Ryu C.-M., Kang L., Mysore K.S. Phytosterols play a key role in plant innate immunity against bacterial pathogens by regulating nutrient efflux into the apoplast // Plant Physiology. 2012. Vol. 158, no. 4. P. 1789–1802. DOI: 10.1104/pp.111.189217.

27. Senthil-Kumar M., Wang K., Mysore K.S. AtCYP710A1 gene-mediated stigmasterol production plays a role in imparting temperature stress tolerance in *Arabidopsis thaliana* // Plant Signaling & Behavior. 2013. Vol. 8, no. 2. P. e23142. DOI: 10.4161/psb.23142.

28. Нестеркина И.С., Гурина В.В., Озолина Н.В., Нурминский В.Н. Изменение содержания стеринов тонопласта при осмотическом стрессе // Биологические мембраны. 2019. Т. 36. N 4. С. 301–304. DOI: 10.1134/S0233475519040108. EDN: BEKYKW.

29. Ozolina N.V., Nesterkina I.S., Kolesnikova E.V. Salyaev R.K., Nurminsky V.N., Rakevich A.L., et al. Tonoplast of *Beta vulgaris* L. contains detergent-resistant membrane microdomains // Planta. 2013. Vol. 237. P. 859–871. DOI: 10.1007/s00425-012-1800-1.

30. Ozolina N.V., Kapustina I.S., Gurina V.V., Nurminsky V.N. Role of tonoplast microdomains in plant cell protection against osmotic stress // Planta. 2022. Vol. 255. P. 65. DOI: 10.1007/s00425-021-03800-3.

31. Ренкова А.Г., Хабибрахманова В.Р., Валитова Ю.Н., Мухитова Ф.К., Минибаева Ф.К. Действие стрессовых фитогормонов на метаболизм стеринов *Triticum aestivum* L. // Физиология растений. 2021. Т. 68. N 3. С. 279–288. DOI: 10.31857/S0015330321020159. EDN: WECLSO.

REFERENCES

1. Rahman Z., Singh V.P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr) (VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019;191:419. DOI: 10.1007/s10661-019-7528-7.

2. Feki K., Tounsi S., Mrabet M., Mhadhbi H., Brini F. Recent advances in physiological and molecular mechanisms of heavy metal accumulation in plants. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28:64967-64986. DOI: 10.1007/s11356-021-16805-y.

3. Jiang Y.-T., Tang R.-J., Zhang Y.-J., Xue H.-W., Ferjani A., Luan S., et al. Two tonoplast proton pumps function in *Arabidopsis* embryo development. *New Phytologist*. 2020;225(4):1606-1617. DOI: 10.1111/nph.16231.

4. Los' D.A. Perception of stress signals by biological membranes. In: Rubin A.B. (ed.). *Problemy regulatsii v biologicheskikh sistemakh. Biofizicheskie aspekty = Problems of regulation in biological systems. Biophysical aspects*. Moscow – Izhevsk: Scientific Center “Regulatory and chaotic dynamics”, Institute for Computer Research; 2007, p. 329-360. (In Russian).

5. Valitova J.N., Sulkarnayeva A.G., Minibayeva F.V. Plant sterols: diversity, biosynthesis, and physiological functions. *Biokhimiya*. 2016;81(8):1050-1068. (In Russian). EDN: WJXJID.

6. Ozolina N.V., Kapustina I.S., Gurina V.V., Bobkova V.A., Nurminsky V.N. Role of plasmalemma microdomains (Rafts) in protection of the plant cell under osmotic stress. *Journal of Membrane Biology*. 2021;254:429-439. DOI: 10.1007/s00232-021-00194-x.

7. Mir A.R., Pichtel J., Hayat S. Copper: uptake, toxicity and tolerance in plants and management of Cu-contaminated soil. *BioMetals*. 2021;34:737-759. DOI: 10.1007/s10534-021-00306-z.

8. Grishenkova N.N., Lukatkin A.S. A conductometric technique to estimate the plant tissue stability to abiotic stresses. *Povolzhskii ekologicheskii zhurnal = Povolzhskiy Journal of Ecology*. 2005;1:3-11. (In Russian). EDN: HSPMUH.

9. Ozolina N.V., Gurina V.V., Nesterkina I.S., Nurminsky V.N. Variations in the content of tonoplast lipids under abiotic stress. *Planta*. 2020;251:107. DOI: 10.1007/s00425-020-03399-x.

10. Vladimirov Yu.A., Archakov A.I. *Lipid peroxidation in biological membranes*. Moscow: Nauka; 1972, 252 p. (In Russian).

11. Salyaev R.K., Kuzevanov V.Ya., Khaptagaev S.B., Kopytchuk V.N. Isolation and purification of vacuoles and vacuolar membranes from plant cells. *Fiziologiya rastenii*. 1981;28(6):1295-1305. (In Russian). EDN: WCTLVJ.

12. Folch J., Lees M., Sloane Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *Journal of Biological Chemistry*. 1957;226(1):497-509. DOI: 10.1016/S0021-9258(18)64849-5.

13. Malins D.C., Mangold H.K. Analysis of complex lipid mixtures by thin-layer chromatography and complementary methods. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1960;37:576-578. DOI: 10.1007/BF02631604.

14. Dudareva L.V., Semenova N.V., Nachsorov V.V., Rudikovskaya E.G., Petrov K.A. The component composition of

the phytosterols of the aerial part of the horsetail variegated *Equisetum variegatum* Schleich. ex. Web. growing in north-east Yakutia. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*. 2020;2:133-139. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2020025555. EDN: HHWJMX.

15. Zauralov O.A., Lukatkin A.S. Kinetics of electrolyte exoosmosis in heat-loving plants exposed to low temperatures. *Fiziologiya rastenii*. 1985;48(3):349-355. (In Russian).

16. Spiridonova E.V., Ozolina N.V., Nesterkina I.S., Gurina V.V., Nurminsky V.N., Donskaya L.I., et al. Effect of cadmium on the roots of beetroot (*Beta vulgaris* L.). *International Journal of Phytoremediation*. 2019;21(10):980-984. DOI: 10.1080/15226514.2019.1583722.

17. Møller I.M., Jensen P.E., Hansson A. Oxidative modifications to cellular components in plants. *Annual Review of Plant Biology*. 2007;58:459-481. DOI: 10.1146/annurev.arplant.58.032806.103946.

18. Thounaojam T.C., Panda P., Mazumdar P., Kumar D., Sharma G.D., Sahoo L., et al. Excess copper induced oxidative stress and response of antioxidants in rice. *Plant Physiology and Biochemistry*. 2012;53:33-39. DOI: 10.1016/j.plaphy.2012.01.006.

19. Michailova I.D., Lukatkin A.S. Lipid peroxidation in cucumber and radish seedlings affected by heavy metals. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya = Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*. 2016;16(2):206-210. (In Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-206-210. EDN: WJKXVJ.

20. Nekrasova G.F., Ushakova O.S., Ermakov A.E., Uimin M.A., Byzov I.V. Effects of copper (II) ions and copper oxide nanoparticles on *Elodea Densa* Planch. *Ekologiya*. 2011;6:422-428. (In Russian). EDN: ONFZJX.

21. Lukatkin A.S., Gruznova K.A., Bashmakov D.I., Lukatkin A.A. Impact of growth regulator epin-extra on wheat plants affected by heavy metals. *Agrokimiya*. 2019;2:81-88. (In Russian). DOI: 10.1134/S0002188119020108. EDN: YWYDML.

22. Gong Q., Wang L., Dai T., Zhou J., Kang Q., Chen H., et al. Effects of copper on the growth, antioxidant enzymes and photosynthesis of spinach seedlings. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019;171:771-780. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.016.

23. Nesterov V., Bogdanova E., Makurina O., Rozina S., Rozentsvet O. Effect of NaCl, copper and cadmium ions on halophytes with different types of salt resistance: accumulation, physiological and biochemical reactions. *Functional Plant Biology*. 2021;48(10):1053-1061. DOI: 10.1071/FP21083.

24. Wang T., Hicks K.B., Moreau R. Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates. *Journal of the American Oil Chemists – Society*. 2002;79(12):1201-1206. DOI: 10.1007/s11746-002-0628-x.

25. Kumar M.S.S., Ali K., Dahuia A., Tyagi A. Role of phytosterols in drought stress tolerance in rice. *Plant Physiology and Biochemistry*. 2015;96:83-89. DOI: 10.1016/j.plaphy.2015.07.014.

26. Wang K., Senthil-Kumar M., Ryu C.-M., Kang L., Mysore K.S. Phytosterols play a key role in plant innate immunity against bacterial pathogens by regulating nutrient efflux into the apoplast. *Plant Physiology*. 2012;158(4):1789-1802. DOI: 10.1104/pp.111.189217.

27. Senthil-Kumar M., Wang K., Mysore K.S. AtCYP710A1 gene-mediated stigmaterol production plays a role in imparting temperature stress tolerance in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Signaling & Behavior*. 2013;8(2):e23142. DOI: 10.4161/psb.23142.

28. Nesterkina I.S., Gurina V.V., Ozolina N.V., Nurminsky V.N. Changes in tonoplast sterol contents under osmotic stress. *Biologicheskie membrany*. 2019;36(4):301-304. (In Russian). DOI: 10.1134/S0233475519040108. EDN: BEKYKW.

29. Ozolina N.V., Nesterkina I.S., Kolesnikova E.V., Salyaev R.K., Nurminsky V.N., Rakevich A.L., et al. Tonoplast of *Beta vulgaris* L. contains detergent-resistant membrane microdomains. *Planta*. 2013;237:859-871. DOI: 10.1007/s00425-012-1800-1.

30. Ozolina N.V., Kapustina I.S., Gurina V.V., Nurminsky V.N. Role of tonoplast microdomains in plant cell protection against osmotic stress. *Planta*. 2022;255:65. DOI: 10.1007/s00425-021-03800-3.

31. Renkova A.G., Valitova J.N., Mukhitova F.K., Minibayeva F.V., Khabibrakhmanova V.R. Effects of stress phytohormones on sterol metabolism of *Triticum aestivum* L. *Fiziologiya rastenii*. 2021;68(3):279-288. (In Russian). DOI: 10.31857/S0015330321020159. EDN: WECLSO.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Спиридонова Екатерина Владимировна,
к.б.н., научный сотрудник,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
yatakol@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7440-5658>

Капустина Ирина Сергеевна,
к.б.н., старший научный сотрудник,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
✉ nirinka24@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5159-9816>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ekaterina V. Spiridonova,
Cand. Sci. (Biology), Researcher,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
yatakol@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7440-5658>

Irina S. Kapustina,
Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ nirinka24@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5159-9816>

Гурина Вероника Валериевна,
к.б.н., научный сотрудник,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
nichka.g@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7552-0818>

Семёнова Наталья Викторовна,
к.б.н., научный сотрудник,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
tashasemyonova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1076-3944>

Озолина Наталья Владимировна,
д.б.н., заведующий лабораторией,
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 132,
Российская Федерация,
ozol@sifibr.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0436-8166>

Вклад авторов

Е.В. Спиридонова – разработка концепции исследования, постановка задач и цели исследования, проведение экспериментов, обработка и обсуждение полученных результатов, написание текста статьи.
И.С. Капустина, В.В. Гурина – проведение экспериментов, обработка полученных данных, обсуждение результатов.
Н.В. Семёнова – обработка полученных данных.
Н.В. Озолина – разработка концепции исследования, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 19.06.2023.
Одобрена после рецензирования 23.11.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Veronica V. Gurina,
Cand. Sci. (Biology), Researcher,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
nichka.g@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7552-0818>

Natalia V. Semyonova,
Cand. Sci. (Biology), Researcher,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
tashasemyonova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1076-3944>

Natalia V. Ozolina,
Dr. Sci. (Biology), Head of the Laboratory,
Siberian Institute of Plant Physiology
and Biochemistry SB RAS,
132, Lermontov St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ozol@sifibr.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0436-8166>

Contribution of the authors

Ekaterina V. Spiridonova – research concept development, statement of the problem and objectives of the study, conducting experiments, processing and discussion of the results obtained, writing the text of the manuscript.
Irina S. Kapustina, Veronica V. Gurina – conducting experiments, processing the data obtained, discussing the results.
Natalia V. Semyonova – processing the data obtained.
Natalia V. Ozolina – research concept development, discussing the results obtained.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 19.06.2023.
Approved after reviewing 23.11.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

Научная статья
УДК 579.6
EDN: PYXFZL
DOI: 10.21285/achb.903



Исследование антибиотического действия неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana* в отношении грамположительных бактерий

Я.В. Устинская[✉], М.С. Темнов, М.А. Еськова, К.И. Меронюк, Д.С. Дворецкий

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация

Аннотация. Работа посвящена исследованию антибактериальных свойств неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana* на грамположительные бактерии, определению минимальных ингибирующих концентраций смеси и отдельных веществ-метаболитов, входящих в состав экстракта. Установлена закономерность влияния освещения на интенсивность антибиотического воздействия неполярного экстракта микроводорослей в отношении грамположительных бактерий. Смесь веществ, извлеченных из дезинтегрированных клеток биомассы микроводорослей *Chlorella sorokiniana*, оказывает ингибирующее действие на рост бактерий при уровне фотосинтетически активной радиации 100 ± 6 мкмоль фотонов/($m^2 \times c$). Минимальное эффективное количество экстракта составляет $330 \pm 11,09$ мкг. При анализе химической структуры компонентов неполярной фракции, извлеченной из клеток микроводорослей *Chlorella sorokiniana*, установлено, что в состав неполярного экстракта входят триацилглицериды, жирные кислоты, о-диалкилмоноглицериды и эфиры стероидов или эфиры восков, или триалкиловые эфиры глицерина. При исследовании антибиотических свойств отдельных фракций веществ обнаружено, что антибиотическим действием в отношении грамположительных бактерий обладают триацилглицериды и жирные кислоты. При этом минимальное эффективное количество триацилглицеридов составляет $400 \pm 13,37$ мкг, жирных кислот – $600 \pm 20,05$ мкг. Совместное воздействие смеси веществ неполярного экстракта дает наиболее выраженный антибиотический эффект в отношении грамположительных бактерий при уровне фотосинтетически активной радиации 100 ± 6 мкмоль фотонов/($m^2 \times c$). Таким образом, продемонстрировано усиление антибактериального действия при использовании смеси веществ неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana* при уровне фотосинтетически активной радиации 100 ± 6 мкмоль фотонов/($m^2 \times c$).

Ключевые слова: микроводоросли, липиды, грамположительные бактерии, антибиотический эффект

Благодарность. Авторы выражают глубокую благодарность кандидату биологических наук старшему научному сотруднику Института физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН М.А. Синетовой за предоставление штамма микроводорослей.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-4348.2022.4).

Для цитирования: Устинская Я.В., Темнов М.С., Еськова М.А., Меронюк К.И., Дворецкий Д.С. Исследование антибиотического действия неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana* в отношении грамположительных бактерий // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 99–107. DOI: 10.21285/achb.903. EDN: PYXFZL.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Antibiotic study of non-polar microalgae extract *Chlorella sorokiniana* against gram-positive bacteria

Yana V. Ustinskaya[✉], Mikhail S. Temnov, Maria A. Eskova,
Kirill I. Meronyuk, Dmitry S. Dvoretzky

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

Abstract. A study of the antibacterial properties of a non-polar extract of microalgae *Chlorella sorokiniana* on gram-positive bacteria is presented along with a determination of the minimum inhibitory concentrations of the

© Устинская Я.В., Темнов М.С., Еськова М.А., Меронюк К.И., Дворецкий Д.С., 2024

mixture and the individual metabolites that make up the extract. A regular effect of illumination on the intensity of the antibiotic effect of non-polar microalgae extract on gram-positive bacteria is demonstrated. A mixture of substances extracted from disintegrated cells of the microalgae biomass *Chlorella sorokiniana* has an inhibitory effect on bacterial growth at a photosynthetically active radiation level of $100 \pm 6 \mu\text{mol photons}/(\text{m}^2 \times \text{s})$. The minimum effective amount of the extract is $330 \pm 11.09 \mu\text{g}$. When analysing the chemical structure of the components of the non-polar fraction extracted from the cells of microalgae *Chlorella sorokiniana*, the composition of the non-polar extract was shown to include triacylglycerides, fatty acids, o-dialkyl monoglycerides and ethers of sterols or waxes, or trialkyl esters of glycerol. When studying the antibiotic properties of individual fractions of substances, triacylglycerides and fatty acids were found to have an antibiotic effect on gram-positive bacteria. In this case, the minimum effective amount of triacylglycerides is $400 \pm 13.37 \mu\text{g}$, while that of fatty acids is $600 \pm 20.05 \mu\text{g}$. The combined effect of a mixture of non-polar extract substances gives the most pronounced antibiotic effect on gram-positive bacteria at a photosynthetically active radiation level of $100 \pm 6 \mu\text{mol photons}/(\text{m}^2 \times \text{s})$. Thus, an increase in antibacterial action was demonstrated when using a mixture of substances of the non-polar extract of microalgae *Chlorella sorokiniana* at a photosynthetically active radiation level of $100 \pm 6 \mu\text{mol photons}/(\text{m}^2 \times \text{s})$.

Keywords: microalgae, lipids, gram-positive bacteria, antibiotic effect

Acknowledgements. The authors are deeply grateful to M.A. Sinetova, Cand. Sci. (Biology), a senior researcher at the Timiryazev Institute of Plant Physiology, Russian Academy of Sciences, for providing the microalgae strain.

Funding. This work was supported by a grant from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists – candidates of sciences (МК-4348.2022.4).

For citation: Ustinskaya Ya.V., Temnov M.S., Eskova M.A., Meronyuk K.I., Dvoretzky D.S. Antibiotic study of non-polar microalgae extract *Chlorella sorokiniana* against gram-positive bacteria. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):99-107. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.903. EDN: PYXFZL.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с долгосрочным прогнозом научно-технологического развития России в области биотехнологий, одним из ключевых направлений промышленной биотехнологии Российской Федерации является создание научно-технологического задела в области биосинтеза биологически активных клеточных метаболитов¹. По данным Всемирной организации здравоохранения, устойчивость к противомикробным препаратам представляет собой глобальную угрозу для здоровья, средств к существованию и достижения целей в области устойчивого развития². В связи с этим актуальным является поиск эффективных продуцентов веществ – биологически активных соединений, обладающих антибактериальным действием. Перспективными продуцентами таких соединений являются фототрофные микроорганизмы, имеющие высокую скорость роста, гибкий метаболизм и способные быстро адаптироваться к изменяющимся условиям культивирования [1].

На сегодняшний момент лидерами по производству продуктов из микроводорослей являются такие страны, как Япония, Соединенные Штаты Америки, Мексика, Таиланд, Китай, где производство достигает более 30 тыс. тонн в год [2]. В России существует ряд предприятий, которые специализируются на производстве биологически активных веществ из биомассы фототрофных микроорганизмов: это АО «Архангельский опытный водорослевый комбинат» (АВ1918, av1918.ru), ООО «Холдинвест» (Be.Live.Organic, beliveorganic.com), ООО «Х-Био» (NEWBIX, newbix.ru), ООО «Грин» (Порошок

хлореллы, chlorella-bad.ru), ООО «Компания инновационных технологий» (Микроводоросль хлорелла MIRA, chlorellamira.ru). Тем не менее активное развитие таких производств тормозится недостаточной изученностью подходов к реализации процессов основных стадий получения продуктов из биомассы, что подтверждает актуальность данных исследований [3].

Как показывают результаты проведенных ранее исследований [4–9], неполярные экстракты таких видов микроводорослей, как *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, *Pediastrum duplex*, *Monoraphidium arcuatum*, обладают значительной активностью в отношении целого ряда грамположительных (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Bacillus subtilis*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella ozaenae*) бактерий. Было установлено, что в составе экстрактов содержатся жирные кислоты [4, 6]. Минимальная ингибирующая концентрация липидного экстракта в отношении грамположительных бактерий варьировала в диапазоне 0,016–1,000 мг/мл, грамотрицательных – 0,250 мг/мл.

Авторами работ [10, 11] было установлено, что широким спектром антимикробной активности обладают триацилглицериды, среднецепочечные свободные жирные кислоты, длинноцепочечные ненасыщенные жирные кислоты и их моноглицериды.

В исследовании [12] был сделан вывод о том, что гликолипиды, содержащиеся в составе липидных экстрактов, проявляют антибактериальную активность, но механизм ингибирования жизнедеятельности бактерий этими

¹Гребенюк А.Ю., Кирпичников М.П., Матич Л.Ю., Попов В.О., Равин Н.В., Скрябин К.Г. [и др.]. Прогноз научно-технологического развития России: 2030. Биотехнологии / под. ред. Л.М. Гохберга, М.П. Кирпичникова. М., 2014. 48 с. Режим доступа: <https://issek.hse.ru/data/2014/07/15/1312461468/Biotech.pdf> (дата обращения: 27.03.2023).

²Global action plan on antimicrobial resistance. Geneva: WHO Press, World Health Organization, 2015. 28 p. Available from: https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/193736/9789241509763_eng.pdf [Accessed 27th March 2023].

веществами до конца не понятен. Было установлено, что неочищенный экстракт морских водорослей *Fucus evanescens*, богатый гликолипидами, имел сильную антибактериальную активность против грамотрицательных бактерий *Haemophilus influenza*, *Legionella pneumophila* и грамположительных бактерий *Cutibacterium acnes* и *Streptococcus pyogenes*. Авторы химически синтезировали основной гликолипид (моногалактозилдиацилглицерин), присутствующий в экстракте, но антибактериальный эффект изолированного вещества был ниже по сравнению со смесью липидных веществ.

По результатам обзора можно сделать вывод о том, что в настоящее время недостаточно изучено влияние светового излучения на величину минимальной ингибирующей концентрации исследуемых экстрактов, хотя все исследуемые вещества – это метаболиты фототрофов, не идентифицированы конкретные вещества, проявляющие данные свойства, и, соответственно, не предложен механизм воздействия этих веществ на бактерии, вызывающий их гибель.

В связи с этим целью данной работы являлось определение минимальной ингибирующей концентрации неполярного экстракта, извлеченного из биомассы микроводорослей *Chlorella sorokiniana*, в отношении грамположительных бактерий при воздействии светового излучения и в темноте, идентификация конкретных веществ из экстракта, которые проявляют антибактериальные свойства, а также объяснение механизма ингибирующего действия этих веществ на бактериальные клетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся штамм микроводорослей IPPAS C-1 *Chlorella sorokiniana* Shihira & R.W.Krauss, полученный в Институте физиологии растений имени К.А. Тимирязева РАН. Характеристики штамма представлены в каталоге коллекции культур микроводорослей IPPAS³.

Для культивирования использовали питательную среду Тамия следующего состава, г/л: KNO_3 – 3,2; KH_2PO_4 – 0,2; MgSO_4 – 0,125; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,013 («ЛенРеактив», Санкт-Петербург, Россия) с добавлением раствора микроэлементов, г/л: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,8; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,1; CuSO_4 – 0,8; MoO_3 – 0,018; H_3BO_3 – 0,28; NH_4VO_3 – 0,023 («ЛенРеактив», Санкт-Петербург, Россия).

Засев микроводорослей с плотной среды производили перенесением отдельных колоний со скошенного агара в колбы с питательной средой. Засев культуры в фотобиореактор производили на стационарной стадии роста внесением инокулята в объеме 10% от объема среды. Все процедуры с чистыми культурами проводили с обеспечением условий асептики.

Культивирование проводили в лабораторном фотобиореакторе объемом 5 л: образцы выращивались при температуре 30 ± 2 °C и уровне фотосинтетически активной радиации (ФАР) 100 ± 6 мкмоль фотонов/($\text{м}^2 \times \text{с}$); уровень pH изменялся в диапазоне 6,2–8,0; аэрация

суспензии (80 л/ч) осуществлялась газовой смесью с содержанием диоксида углерода 0,03%. Выбор данных условий культивирования культуры микроводорослей обусловлен высоким соотношением ненасыщенных жирных кислот и высокой антимикробной активностью [11].

Концентрирование клеток микроводорослей осуществлялось с использованием центрифуги Sigma 2-16 РК/2-16P (Sigma, Германия) при скорости вращения 4000 об/мин в течение 10 мин.

Дезинтеграцию клеток микроводорослей в виде пасты влажностью 98–99% осуществляли с использованием фермента лизоцима в концентрации 20 мг/г в течение 4 ч и СВЧ-излучения в течение 30 с, мощность излучения 560 Вт, количество циклов воздействия 1 [13].

Сушку клеток микроводорослей для определения концентрации клеток в суспензии, г/л, осуществляли в суховоздушном шкафу HS-121A (Chirana (BMT), Словакия) при температуре 80 °C до постоянной массы ($\Delta = 0,01$ г).

Сухую биомассу определяли по формуле

$$M = (a - b)/V,$$

где M – концентрация сухой биомассы, г/мл; a – масса центрифужной пробирки со сконцентрированной биомассой клеток микроводорослей, г; b – масса центрифужной пробирки без биомассы, г; V – объем культуральной жидкости, мл.

Экстракцию липидов из биомассы микроводорослей проводили с использованием в качестве растворителя петролейного эфира, взятого в соотношении 1 г биомассы к 20 мл эфира [14].

Очистка липидов от примесей и разделение их по фракциям осуществлялись методом тонкослойной хроматографии [15]. Анализ проводился на пластинках ПТСХ-АФ-В-УФ (Sorbfil, Россия) с использованием элюирующей системы «петролейный эфир – этиловый эфир – уксусная кислота». Идентификацию проводили по положению зон адсорбции на хроматограмме при просмотре в ультрафиолетовом свете.

Анализ жирных кислот триацилглицеридов, содержащихся в экстракте микроводорослей, проводился с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М» (НПФ «Мета-хром», Россия).

Для определения чувствительности бактерий к внутриклеточным метаболитам микроводорослей использовался диско-диффузионный метод. В качестве тест-культуры (рис. 1) использовались бактерии, выделенные в лаборатории «Пищевые технологии и биотехнология» Тамбовского государственного технического университета при помощи седиментационного метода (метода Коха)⁴: грамположительные, палочковидные размером $(0,5-2,5) \times (1,2-10,0)$ мкм, аэробы, на мясо-пептонном агаре образующие гладкие колонии беловатого цвета. Полученная бактериальная культура была исследована на предмет определения таксономической принадлежности в Федеральном исследовательском центре «Фундаментальные основы биотехнологии РАН» Центра

³Chlorella sorokiniana Shihira & R.W.Krauss // IPPAS C-1. Режим доступа: https://cellreg.org/Catalog_2020/Catalog%20NEW/IPPAS%20C-1.html (дата обращения: 27.03.2023).

⁴Медицинская микробиология, вирусология и иммунология: учебник / под ред. В.В. Зверева, М.Н. Бойченко. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2021. Т. 1. 448 с.

коллективного пользования «Биоинженерия». Установлено, что культура не является аксеничной, доминирующий компонент образца, вероятнее всего, принадлежит к роду *Bacillus*.

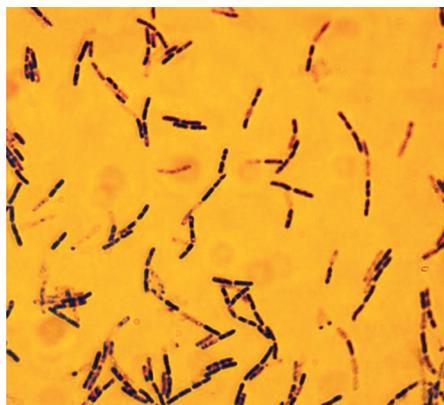


Рис. 1. Микрография грамположительных бактерий (увеличение 1200х)

Fig. 1. Micrograph of gram-positive bacteria (1200x)

Определение таксономической принадлежности осуществлялось согласно методикам, описанным в источниках [16–18].

Вещества наносились на диски размером 5 мм. Диски помещались на чашки Петри со средой Мюллера – Хинтона (толщина слоя агара в чашке 4,0±0,5 мм) в трех повторениях. Антибиотические свойства неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana* проверялись в темноте и при уровне ФАР 100±6 мкмоль фотонов/(м²×с). Рассчитывались зона ингибирования каждого диска и средний диаметр зоны ингибирования. В качестве положительного контроля использовался антибиотик азитромицин в количестве 15 мкг – стандартный диск (Научно-исследовательский центр фармакотерапии, Санкт-Петербург, Россия), в качестве отрицательного контроля – петролейный эфир.

Исследование антибиотических свойств отдельных фракций неполярного экстракта микроводорослей

осуществлялось с помощью метода лунок согласно методике, описанной в работе Н.С. Егорова⁵. На первом этапе эксперимента стерильным инструментом в среде Мюллера – Хинтона (толщина слоя агара в чашке 4,0±0,5 мм), залитой в чашки Петри, проделывались лунки размером 6 мм. Затем в чашку Петри на питательную среду с проделанными лунками вносилось 50 мкл грамположительных бактерий с концентрацией 99,9×10⁶ КОЕ/мл. Далее в лунки вносилось определенное количество отдельных фракций неполярного экстракта микроводорослей. Вещества с пластины вносились в лунки со 120 мкл петролейного эфира. Затем чашки Петри помещались в термостат на 20 ч при температуре 37 °С при освещении белым светом с уровнем ФАР 100±6 мкмоль фотонов/(м²×с). Положительным контролем служил азитромицин в количестве 15 мкг. Отрицательным контролем – чистый порошок силикагеля со 120 мкл петролейного эфира. Каждый опыт эксперимента повторялся три раза.

Площадь зоны ингибирования рассчитывалась по формуле

$$S = \pi \times R^2,$$

где R – радиус зоны ингибирования, мм.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием пакета прикладных программ MATLAB.

В табл. 1 представлен анализ результатов качественного и количественного состава веществ неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana*.

При анализе жирнокислотного состава триацилглицеридов установлено, что в него входят как насыщенные, так и ненасыщенные жирные кислоты. Химическая структура компонентов неполярной фракции, извлеченной из клеток микроводорослей *Chlorella sorokiniana*, позволяет предположить наличие у этих соединений большого количества двойных связей (ненасыщенные жирные кислоты триацилглицеридов – олеиновая и линолевая кислоты) (рис. 2).

Таблица 1. Качественный и количественный состав неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana*

Table 1. Qualitative and quantitative composition of microalgae *Chlorella sorokiniana* non-polar extract

Название	Концентрация жирных кислот триацилглицеридов, мг/мг липидов	Концентрация, мг/мл
Триацилглицериды:		
пентадекановая кислота (C 15:0)	0,024	47,5
пальмитиновая кислота (C 16:0)	0,039	
маргариновая кислота (C 17:0)	0,026	
стеариновая кислота (C 18:0)	0,012	
олеиновая кислота (C 18:1)	0,007	
линолевая кислота (C 18:2)	0,001	
Жирные кислоты	–	35,0
О-диалкилмоноглицериды	–	25,0
Эфиры стерина / эфиры восков / триалкиловые эфиры глицерина	–	30,0
Всего	0,110	138,0

⁵Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках: учебник для студентов вузов. М.: Изд-во МГУ; Наука, 2004. 528 с.

Таблица 2. Антибактериальная активность неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana*

Table 2. Antibacterial activity of *Chlorella sorokiniana* non-polar extract

Номер образца	Содержание веществ на диске, мкг	Свет	D_{cp} , мм	S, мм ²
0	7590±254,26	-	-	-
1	7590±254,26	+	10,00±2,00	78,51±0,25
2	5380±180,29	+	9,70±2,50	73,86±0,25
3	3243±108,64	+	9,70±0,58	73,86±0,25
4	1104±36,98	+	9,70±0,58	73,86±0,25
5	552±18,49	+	8,70±0,58	59,42±0,25
6	440±14,79	+	8,00±1,00	50,24±0,25
7	330±11,09	+	6,30±0,58	31,16±0,25
8	220±7,41	+	-	-
9	110±3,71	+	-	-
10	76±2,54	+	-	-

Примечание. D_{cp} – средний диаметр зоны ингибирования и стандартное отклонение; S – площадь зоны ингибирования.

Таблица 3. Антибактериальная активность триацилглицеридов и жирных кислот микроводорослей *Chlorella sorokiniana*

Table 3. Antibacterial activity of triacylglycerides and fatty acids of the microalgae *Chlorella sorokiniana*

Вещество	Содержание вещества в лунке, мкг	D_{cp} , мм	S, мм ²
Триацилглицериды	1000,00±33,42	13,7±0,6	147,34±0,25
	800,00±26,73	12,7±0,6	126,61±0,25
	600,00±20,05	12,0±0,0	113,04±0,25
	400,00±13,37	11,0±1,0	94,98±0,25
	200,00±6,68	-	-
	150,00±5,09	-	-
	100,00±3,34	-	-
Жирные кислоты	1000,00±33,53	11,7±0,6	107,46±0,25
	800,00±26,85	11,0±1,0	94,99±0,25
	600,00±20,05	9,0±0,0	63,59±0,25
	400,00±13,37	-	-
	200,00±6,68	-	-

Примечание. D_{cp} – средний диаметр зоны ингибирования и стандартное отклонение; S – площадь зоны ингибирования и погрешность отсчета.

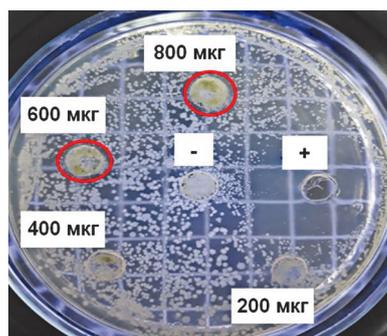


Рис. 6. Жирные кислоты: «+» – положительный контроль; «-» – отрицательный контроль

Fig. 6. Fatty acids: “+” – positive control; “-” – negative control

Смесь веществ липидной природы неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana* имеет более выраженное антибиотическое действие, чем отдельные фракции веществ при уровне ФАР 100 ± 6 мкмоль фотонов/(м²×с). Минимальное эффективное количество неполярного экстракта на

диске – $330,00 \pm 11,09$ мкг. Некоторые исследования сообщают о соединениях со значением минимального эффективного количества более 1000 мкг, что имеет небольшое значение для их использования в качестве антимикробных соединений [20–22]. Так, исследования антимикробной активности этанолового экстракта из моркови показали, что за активность отвечали входившие в состав этого экстракта додекановая и пентадекановая кислоты. Минимальная ингибирующая концентрация экстракта для *Staphylococcus aureus* составляла 27000–55000 мкг [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что смесь веществ неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana* оказывает ингибирующее действие на рост грамположительных бактерий на свету при уровне ФАР 100 ± 6 мкмоль фотонов/(м²×с). В отсутствии света антибактериальный эффект отсутствовал. Установлено, что из всех веществ липидной природы, входящих в состав неполярного экстракта микроводорослей *Chlorella sorokiniana*, антибактериальным действием обладают триацилглицериды и жирные кислоты.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Dolganyuk V., Belova D., Babich O., Prosekov A., Ivanova S., Katserov D., et al. Microalgae: a promising source of valuable bioproducts // *Biomolecules*. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 1153. DOI: 10.3390/biom10081153.
2. Хвойников А.Н., Сангалова Е.Д., Орлова О.Ю. Тенденции и статистика развития рынка микроводорослей // Вестник Алтайской академии экономики и права. 2021. N 4-2. С. 278–282. DOI: 10.17513/vaael.1678. EDN: EPKIEХ.
3. Dvoretzky D.S., Temnov M.S., Markin I.V., Ustinskaya Ya.V., Es'kova M.A. Problems in the development of efficient biotechnology for the synthesis of valuable components from microalgae biomass // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022. Vol. 56. P. 425–439. DOI: 10.1134/S0040579522040224.
4. Pratt R., Daniels T.C., Eiler J.J., Gunnison J.B., Kumler W.D., Oneto J.F., et al. *Chlorellin*, an antibacterial substance from *Chlorella* // *Science*. 1944. Vol. 99, no. 2574. P. 351–352. DOI: 10.1126/science.99.2574.351.
5. Sukhikh S., Prosekov A., Ivanova S., Maslennikov P., Andreeva A., Budenkova E., et al. Identification of metabolites with antibacterial activities by analyzing the FTIR spectra of microalgae // *Life*. 2022. Vol. 12, no. 9. P. 1395. DOI: 10.3390/life12091395.
6. Cepas V., Gutiérrez-Del-Río I., López Y., Redondo-Blanco S., Gabasa Y., Iglesias M.J., et al. Microalgae and cyanobacteria strains as producers of lipids with antibacterial and antibiofilm activity // *Marine Drugs*. 2021. Vol. 19, no. 12. P. 675. DOI: 10.3390/md19120675.
7. Селиванова Е.А., Игнатенко М.Е., Немцева Н.В. Антагонистическая активность новых штаммов зеленых микроводорослей // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунологии. 2014. N 4. С. 72–76. EDN: UDQWPD.
8. Субботина Ю.М., Шопинская М.И. Механизм антибактериального действия фитопланктона и высшей водной растительности на процессы самоочищения сточных вод // Отходы, причины их образования и перспективы использования: сб. науч. тр. по мат. Междунар. науч. эколог. конф. (г. Краснодар, 26–27 марта 2019 г.). Краснодар: Изд-во КубГАУ, 2019. С. 441–445. EDN: WFGYCS.
9. Лысенко Ю.А., Мачнева Н.А., Борисенко В.В., Николаенко В.И. Антибактериальная активность микроводоросли // Молодой ученый. 2015. N 5-1. С. 17–20. EDN: TKLEMD.
10. Dolganyuk V., Andreeva A., Sukhikh S., Kashirskikh E., Prosekov A., Ivanova S., et al. Study of the physicochemical and biological properties of the lipid complex of marine microalgae isolated from the coastal areas of the eastern water area of the Baltic Sea // *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 18. P. 5871. DOI: 10.3390/molecules27185871.
11. Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I., Temnov M.S., Markin I.V., Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., et al. Experimental research into the antibiotic properties of *Chlorella vulgaris* algal exometabolites // *Chemical Engineering Transactions*. 2019. Vol. 74. P. 1429–1434. DOI: 10.3303/CET1974239.
12. Amiguet V.T., Jewell L.E., Mao H., Sharma M., Hudson J.B., Durst T., et al. Antibacterial properties of a glycolipid-rich extract and active principle from Nunavik collections of the macroalgae *Fucus evanescens* C. Agardh (Fucaceae) // *Canadian Journal of Microbiology*. 2011. Vol. 57, no. 9. P. 745–749. DOI: 10.1139/w11-065.
13. Темнов М.С., Устинская Я.В., Еськова М.А., Меронюк К.И., Дворецкий Д.С. Сравнительный анализ методов дезинтеграции клеток *Chlorella sorokiniana*, повышающих эффективность экстракции внутриклеточных водорастворимых белков // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. N 4. С. 79–86. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6527. EDN: ONRZQP.
14. Señoráns M., Castejón N., Señoráns F.J. Advanced extraction of lipids with DHA from *Isochrysis galbana* with enzymatic pre-treatment combined with pressurized liquids and ultrasound assisted extractions // *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 14. P. 3310. DOI: 10.3390/molecules25143310.
15. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография / пер. с англ. М.: Мир, 1981. В 2 т. Т. 1. 616 с.
16. Boulygina E.S., Kuznetsov B.B., Marusina A.I., Koganova T.V., Tourova T.P., Kravchenko I.K., Bykova S.A., et al. A study of nucleotide sequences of *nifH* genes of some methanotrophic bacteria // *Microbiology*. 2002. Vol. 71, no. 4. P. 425–432. DOI: 10.1023/A:1019893526803. EDN: LHIQFR.
17. Lane D.J. 16S/23S rRNA sequencing // *Nucleic acid techniques in bacterial systematics* / eds E. Stackebrandt, M. Goodfellow. Chichester: John Wiley & Sons, 1991. P. 115–175.
18. Sanger F., Nicklen S., Coulson A.R. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1977. Vol. 74, no. 12. P. 5463–5467. DOI: 10.1073/pnas.74.12.5463.
19. Rubin A.B. *Compendium of biophysics*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. 660 p.
20. Stirk W.A., van Staden J. Bioprospecting for bioactive compounds in microalgae: antimicrobial compounds // *Biotechnology Advances*. 2022. Vol. 59. P. 107977. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2022.107977.
21. Coronado-Reyes J.A., Salazar-Torres J.A., Juárez-Campos B., Gonzalez-Hernandez J.C. *Chlorella vulgaris*, a microalgae important to be used in biotechnology: a review // *Food Science and Technology*. 2022. Vol. 42. P. 37320. DOI: 10.1590/fst.37320.
22. Alsenani F., Tupally K.R., Chuac E.T., Eltanahy E., Alsufyani H., Parekh H.S., et al. Evaluation of microalgae and cyanobacteria as potential sources of antimicrobial compounds // *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2020. Vol. 28, no. 12. P. 1834–1841. DOI: 10.1016/j.jsps.2020.11.010.
23. Рыбин В.Г., Блинов Ю.Г. Антимикробные свойства липидов // Известия ТИПРО. 2001. Т. 129. С. 179–196. EDN: HSKZCR.

REFERENCES

1. Dolganyuk V., Belova D., Babich O., Prosekov A., Ivanova S., Katserov D., et al. Microalgae: a promising source of valuable bioproducts. *Biomolecules*. 2020;10(8):1153. DOI: 10.3390/biom10081153.
2. Khvoynikov A.N., Sangalova E.D., Orlova O.Yu. Trends and statistics of the microalgae market development. *Vestnik Altayskoi akademii ekonomiki i prava*. 2021;4-2:278-282. (In Russian). DOI: 10.17513/vaael.1678. EDN: EPKIEХ.
3. Dvoretzky D.S., Temnov M.S., Markin I.V., Ustinskaya Ya.V., Es'kova M.A. Problems in the devel-

opment of efficient biotechnology for the synthesis of valuable components from microalgae biomass. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022;56:425-439. DOI: 10.1134/S0040579522040224.

4. Pratt R., Daniels T.C., Eiler J.J., Gunnison J.B., Kumler W.D., Oneto J.F., et al. Chlorellin, an antibacterial substance from *Chlorella*. *Science*. 1944;99(2574):351-352. DOI: 10.1126/science.99.2574.351.

5. Sukhikh S., Prosekov A., Ivanova S., Maslennikov P. Andreeva A., Budenkova E., et al. Identification of metabolites with antibacterial activities by analyzing the FTIR spectra of microalgae. *Life*. 2022;12(9):1395. DOI: 10.3390/life12091395.

6. Cepas V., Gutiérrez-Del-Río I., López Y., Redondo-Blanco S., Gabasa Y., Iglesias M.J., et al. Microalgae and cyanobacteria strains as producers of lipids with antibacterial and antibiofilm activity. *Marine Drugs*. 2021;19(12):675. DOI: 10.3390/md19120675.

7. Selivanova E.A., Ignatenko M.E. Antagonistic activity of novel green microalgae strains. *Zhurnal mikrobiologii, epidemiologii i immunobiologii = Journal of Microbiology, Epidemiology and Immunobiology*. 2014;4:72-76. (In Russian). EDN: UQWPD.

8. Subboina Yu.M., Shopinskaya M.I. The mechanism of the antibacterial action of phytoplankton and higher aquatic vegetation on the processes of self-cleaning of wastewater. In: *Otkhody, prichiny ikh obrazovaniya i perspektivy ispol'zovaniya: sb. nauch. tr. po mat. Mezhdunar. nauch. ekolog. konf. = Waste, reasons for waste generation and prospects for use: Proc. of Int. Sci. Ecol. Conf.* 26–27 March 2019, Krasnodar. Krasnodar: Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin; 2019, p. 441-445. (In Russian). EDN: WFGCS.

9. Lysenko Yu.A., Machneva N.L., Borisenko V.V., Nikolaenko V.I. Microalgae antibacterial activity. *Molodoi uchenyi*. 2015;5-1:17-20. (In Russian). EDN: TKLEMD.

10. Dolganyuk V., Andreeva A., Sukhikh S., Kashirskikh E., Prosekov A., Ivanova S., et al. Study of the physicochemical and biological properties of the lipid complex of marine microalgae isolated from the coastal areas of the eastern water area of the Baltic Sea. *Molecules*. 2022;27(18):5871. DOI: 10.3390/molecules27185871.

11. Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I., Temnov M.S., Markin I.V., Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., et al. Experimental research into the antibiotic properties of *Chlorella vulgaris* algal exometabolites. *Chemical Engineering Transactions*. 2019;74:1429-1434. DOI: 10.3303/CET1974239.

12. Amiguet V.T., Jewell L.E., Mao H., Sharma M., Hudson J.B., Durst T., et al. Antibacterial properties of a glycolipid-rich extract and active principle from Nunavik collections of the macroalgae *Fucus evanescens* C.

Agardh (Fucaceae). *Canadian Journal of Microbiology*. 2011;57(9):745-749. DOI: 10.1139/w11-065.

13. Temnov M.S., Ustinskaya Ya.V., Eskova M.A., Meronyuk K.I., Dvoretzky D.S. Comparative analysis of disintegration methods of chlorella sorokiniana cells that increase the efficiency of extraction of intracellular water-soluble proteins. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Chem-ChemTech*. 2022;65(4):79-86. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6527. EDN: ONRZQP.

14. Señoráns M., Castejón N., Señoráns F.J. Advanced extraction of lipids with DHA from *Isochrysis galbana* with enzymatic pre-treatment combined with pressurized liquids and ultrasound assisted extractions. *Molecules*. 2020;25(14):3310. DOI: 10.3390/molecules25143310.

15. Kirchner J.V. Thin-layer chromatography; 1967, 616 p. (Russ. ed.: *Tonkosloinaya khromatografiya*. Moscow: Mir; 1981, 616 p.).

16. Boulygina E.S., Kuznetsov B.B., Marusina A.I., Koganova T.V., Tourova T.P., Kravchenko I.K., Bykova S.A., et al. A study of nucleotide sequences of *nifH* genes of some methanotrophic bacteria. *Microbiology*. 2002;71(4):425-432. DOI: 10.1023/A:1019893526803. EDN: LHIQFR.

17. Lane D.J. 16S/23S rRNA sequencing. In: Stackebrandt E., Goodfellow M. (eds). *Nucleic acid techniques in bacterial systematics*. Chichester: John Wiley & Sons; 1991, p. 115-175.

18. Sanger F., Nicklen S., Coulson A.R. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1977;74(12):5463-5467. DOI: 10.1073/pnas.74.12.5463.

19. Rubin A.B. *Compendium of biophysics*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2017, 660 p.

20. Stirk W.A., van Staden J. Bioprospecting for bioactive compounds in microalgae: antimicrobial compounds. *Biotechnology Advances*. 2022;59:107977. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2022.107977.

21. Coronado-Reyes J.A., Salazar-Torres J.A., Juárez-Campos B., Gonzalez-Hernandez J.C. *Chlorella vulgaris*, a microalgae important to be used in biotechnology: a review. *Food Science and Technology*. 2022;42:37320. DOI: 10.1590/fst.37320.

22. Alsenani F., Tupally K.R., Chuac E.T., Eltanahy E., Alsufyani H., Parekh H.S., et al. Evaluation of microalgae and cyanobacteria as potential sources of antimicrobial compounds. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2020;28(12):1834-1841. DOI: 10.1016/j.jsps.2020.11.010.

23. Rybin V.G., Blinov Yu.G. Antimicrobial properties of lipids. *Izvestiya TINRO = Transactions of the Pacific Research Institute of Fisheries and Oceanography*. 2001;129:179-196. (In Russian). EDN: HSKZCR.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Устинская Яна Витальевна,
аспирант,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106,
Российская Федерация,
✉ustinskaya.yana@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8642-8558>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yana V. Ustinskaya,
Postgraduate Student,
Tambov State Technical University,
106, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
✉ustinskaya.yana@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8642-8558>

Темнов Михаил Сергеевич,
к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106,
Российская Федерация,
temnov.mihail@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2110-1305>

Еськова Мария Александровна,
аспирант,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106,
Российская Федерация,
mashaesкова@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3511-8485>

Меронюк Кирилл Иванович,
аспирант,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106,
Российская Федерация,
mirych.87@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5774-8915>

Дворецкий Дмитрий Станиславович,
д.т.н., профессор, заведующий кафедрой,
Тамбовский государственный
технический университет,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106,
Российская Федерация,
dvoretsky@yahoo.com
<https://orcid.org/0000-0002-4352-810X>

Mikhail S. Temnov,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Tambov State Technical University,
106, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
temnov.mihail@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2110-1305>

Maria A. Eskova,
Postgraduate Student,
Tambov State Technical University,
106, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
mashaesкова@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3511-8485>

Kirill I. Meronyuk,
Postgraduate Student,
Tambov State Technical University,
106, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
mirych.87@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5774-8915>

Dmitry S. Dvoretzky,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Head of the Department,
Tambov State Technical University,
106, Sovetskaya St., Tambov, 392000,
Russian Federation,
dvoretsky@yahoo.com
<https://orcid.org/0000-0002-4352-810X>

Вклад авторов

Я.В. Устинская – написание текста статьи, разработка концепции исследования, проведение экспериментов, обсуждение результатов.
М.С. Темнов – разработка концепции исследования, развитие методологии, проведение экспериментов, обсуждение результатов.
М.А. Еськова, К.И. Меронюк – проведение экспериментов, обсуждение результатов.
Д.С. Дворецкий – разработка концепции исследования, развитие методологии, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 07.04.2023.
Одобрена после рецензирования 03.11.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Contribution of the authors

Yana V. Ustinskaya – research concept development, conducting experiments, discussion of the results, writing the text of the manuscript.
Mikhail S. Temnov – research concept development, methodology development, conducting experiments, discussion of the results.
Maria A. Eskova, Kirill I. Meronyuk – conducting experiments, discussion of the results.
Dmitry S. Dvoretzky – research concept development, methodology development, discussion of the results.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 07.04.2023.
Approved after reviewing 03.11.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

Научная статья
УДК 547-326+547-327
EDN: WDMZJQ
DOI: 10.21285/achb.904



Производные смоляных кислот: фунгицидные свойства и прогнозирование спектра биологической активности

А.С. Цырульникова^{*.**✉}, Л.М. Попова^{*.**.**.**}, О.Б. Иванченко^{*},
Х. Сюй^{*}, Е.И. Почкаева^{*}, С.В. Вершилов^{**}

^{*}Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

^{**}Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева,
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

^{***}Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Аннотация. Поиск биологически активных веществ, обладающих противовирусным, противоопухолевым и антимикробным действием, среди компонентов растительного сырья, а также продуктов их химической модификации ведется многие годы. К таким объектам относятся трициклические дитерпеноиды – экстрактивные вещества древесины абиетанового и пимаранового типа (смоляные кислоты). Присутствие в структуре смоляных кислот двух реакционных центров (двойные связи и карбоксильная группа) открывает широкие возможности для синтеза большого количества полезных соединений на их основе. Одним из перспективных направлений исследования смоляных кислот и их производных является оценка фунгицидных свойств с целью введения их в состав в качестве добавок и нанесения защитных пленок для повышения стойкости композиционных строительных материалов против агрессивного воздействия микроорганизмов. В настоящей работе проведена оценка фунгицидной активности синтезированных нами *N*-фенилимида малеопимаровой кислоты и его полифторалкиловых эфиров на клетках мицелиальных грибов *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata* и *Penicillium* sp. по скорости колониеобразования и роста. Выполнен сравнительный анализ биологической активности смоляных кислот и их производных *in silico*. Согласно прогнозированию *AntiBag Pred* выявлено, что для исследуемых соединений с максимальными значениями вероятностей наличия и отсутствия каждого вида активности характерно проявление антибактериальной активности по отношению к штаммам грамположительных бактерий. Результаты прогностической модели согласуются с ранее полученными экспериментальными данными. Данные, полученные с помощью *AntiFun Pred* и связанные с расчетом фунгицидной активности, не нашли подтверждения *in vitro*.

Ключевые слова: смоляные кислоты, фунгицидная активность, антибактериальная активность, прогнозирование спектра биологической активности

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках реализации программы Научного центра мирового уровня по направлению «Передовые цифровые технологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (соглашение от 20.04.2022 № 075-15-2022-31).

Для цитирования: Цырульникова А.С., Попова Л.М., Иванченко О.Б., Сюй Х., Почкаева Е.И., Вершилов С.В. Производные смоляных кислот: фунгицидные свойства и прогнозирование спектра биологической активности // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 108–120. DOI: 10.21285/achb.904. EDN: WDMZJQ.

Resin acid derivatives: fungicidal properties and prediction of the spectrum of biological activity

Angelica S. Tsyrunnikova^{*,**✉}, Larisa M. Popova^{*,**,*}, Olga B. Ivanchenko^{*},
Huawei Suy^{*}, Evgenia I. Pochkaeva^{*}, Sergey V. Vershilov^{**}

^{*}Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

^{**}S.V. Lebedev Scientific Research Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, Russian Federation

^{***}Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, St. Petersburg, Russian Federation

Abstract. Biologically active substances that confer antiviral, anti-tumour and antimicrobial effects, which are found among the components of plant raw materials, as well as the products of their chemical modification, are the subject of considerable research interest. These objects include tricyclic diterpenoids – extractives of wood of abietic and pimaric types (resin acids). The presence of two reaction centres (double bonds and a carboxyl group) in the structure of resin acids opens up a wide range of possibilities for synthesising useful compounds on their basis. One of the most promising areas for the study of resin acids and their derivatives consists assessing their fungicidal properties to inform their introduction into compositions as additives, as well as in the application of protective films to increase the resistance of composite building materials against the aggressive effects of microorganisms. In the present work, the fungicidal activity of the *N*-phenylimide of maleopimaric acid and its polyfluoroalkyl ethers synthesised by us was evaluated on the cells of the filamentous fungi *Aspergillus niger*, *Alternaria alternata* and *Penicillium sp.* by the rate of colony formation and growth. A comparative analysis of the biological activity of resin acids and their *in silico* derivatives was performed. According to the AntiBag Pred forecast, the test compounds having the maximum values of the probabilities of the presence and absence of each type of activity are characterised by the manifestation of antibacterial activity in relation to strains of gram-positive bacteria. The results of the predictive model are consistent with previous experimental data. However, AntiFun Pred data related to the calculation of fungicidal activity were not confirmed *in vitro*.

Keywords: resin acids, fungicidal activity, antibacterial activity, biological activity spectrum prediction

Funding. The research is financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the World-class Research Center program: Advanced Digital Technologies (contract no. 075-15-2022-31 dated 20.04.2022).

For citation: Tsyrunnikova A.S., Popova L.M., Ivanchenko O.B., Suy H., Pochkaeva E.I., Vershilov S.V. Resin acid derivatives: fungicidal properties and prediction of the spectrum of biological activity. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):108-120. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.904. EDN: WDMZJQ.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий продукты лесохимии вызывают повышенный интерес у ряда исследователей. Такой интерес, несомненно, связан с эффективным использованием возобновляемых источников углеводородного сырья для производства материалов и химических продуктов различного назначения [1]. К продуктам переработки смолы хвойных пород древесины относится канифоль, которая представляет собой богатое природное возобновляемое сырье, состоящее примерно на 10% из нейтральных компонентов и на 90% из смоляных кислот различного строения. Присутствие в структуре смоляных кислот двух реакционных центров (двойные связи и карбоксильная группа) открывает широкие возможности для синтеза большого количества полезных соединений на их основе [2].

Смоляные кислоты и их производные проявляют широкий спектр биологической активности, что позволяет рассматривать их в качестве источника получения потенциальных лекарственных средств. Большой потенциал смоляных кислот как биоактивных

веществ привел к активизации усилий по поиску новых областей применения природных соединений и их производных. Так, например, в качестве защиты древесины от биокоррозии используют производные малеопимаровой кислоты, которые характеризуются фунгицидной активностью [3, 4].

Дегидроабетиновая кислота и ее производные являются предметом многочисленных исследований, что обусловлено проявлением высокой антибактериальной, противовирусной, инсектицидной, фунгицидной и противопротозойной активности [5–9].

В работе [10] были протестированы соединения на основе *N*-фенилимидов малеопимаровой кислоты, модифицированные четвертичным аммонийсодержащим алкильным фрагментом по атому азота *N*-фенилимида и фрагментом пропаргилового эфира через сложноэфирную группу. Было отмечено, что данные соединения и полимеры на их основе обладают антимикробной активностью в отношении ряда штаммов *Staphylococcus aureus* и не токсичны по отношению к клеткам млекопитающих, что свидетельствует об их селективном механизме действия.

В предыдущих публикациях [11, 12] приведены результаты исследования цитотоксичности, противовирусной, антибактериальной и фунгицидной активности ряда известных производных смоляных кислот (**1a–c**, **2a–d**) и установлено, что наибольшей активностью обладала живичная канифоль, в то время как 12-сульфогидроабиетиновая кислота (**2a**) и ее калиевая соль (**2b**) не проявили ингибирующей активности на штаммах *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Candida tropicalis*. В работе [11] было показано, что слабое снижение вирусной нагрузки в супернатантах, полученных от клеток, по сравнению с контролем наблюдалось при стимуляции клеток калиевой солью абиетиновой кислоты (**1c**). Наблюдаемый эффект снижения вирусной нагрузки для калиевых солей смоляных кислот (**1c** и **2d**) и соли диспропорционированной канифоли предположительно обусловлен их токсическим воздействием на клеточную линию аденокарциномы легкого человека (A549).

Одним из перспективных направлений исследования смоляных кислот и их производных является не только изучение их цитостатической и антибактериальной активности, но и оценка фунгицидных свойств с целью введения их в состав в качестве добавок и нанесения защитных пленок для повышения стойкости композиционных строительных материалов против агрессивного воздействия микроорганизмов [13–15].

Объектами настоящего исследования являлись смоляные кислоты и их производные, представленные на рис. 1. Целью работы стало изучение фунгицидных свойств соединений **3b–d** *in vitro*, а также проведение сравнительного анализа биологической активности смоляных кислот и их производных (**1a–c**, **2a–d**, **3a–d**) *in silico*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *N*-фенилиמיד малеопимаровой кислоты (**3b**), *N*-фенилиמיד 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилмалеопимарата (**3c**) и *N*-фенилиמיד 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилмалеопимарата (**3d**), синтезированные согласно методу [16].

Фунгицидные свойства *N*-фенилимида малеопимаровой кислоты и его полифторалкиловых эфиров (**3b–d**) оценивали по интенсивности угнетения роста штаммов микромицетов, посеянных на поверхность питательной среды. В качестве тест-культур использовали мицелиальные грибы *Aspergillus niger* (RCAM 02334), *Alternaria alternata* (RCAM 01602) и *Penicillium* sp., штаммы которых были взяты из коллекции Высшей школы биотехнологий и пищевых производств Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

Для определения фунгицидной активности в центр чашки Петри (диаметр 90 мм) на агаризованную среду, содержащую исследуемое вещество, производили посев штамма уколом. В качестве питательной среды использовали среду Сабуро. Чашки инкубировали при температуре 25–27 °С. Среднюю скорость роста гриба, мм/сут., определяли по диаметру колоний на 1-е, 3-е и 5-е сутки и рассчитывали по формуле

$$K = \frac{(k_1 + k_3 + k_5)}{t},$$

где K – средняя скорость роста тестируемой культуры, мм/сут.; k_1 , k_3 , k_5 – скорость роста колонии на 1-е, 3-е и 5-е сутки соответственно, мм/сут.; t – конечное время проведения опыта (5-е сутки).

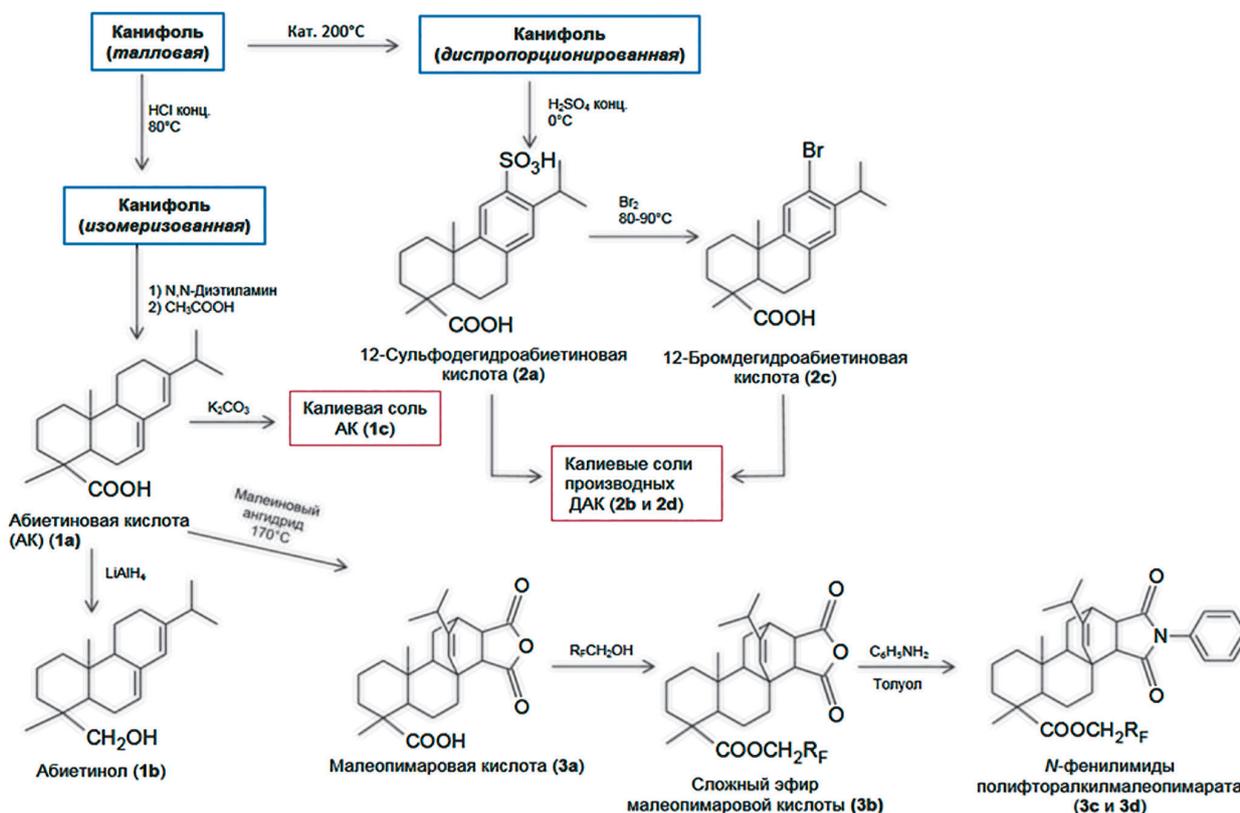


Рис. 1. Продукты химической модификации канифоли

Fig. 1. Products of rosin chemical modification

В качестве контроля использовали питательную среду без вещества, но в нее вносили аналогичное количество растворителя. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид, который не оказывал токсического действия на исследуемые штаммы плесневых грибов. Рассчитывали среднюю скорость роста гриба под действием веществ **3b-d** в исследуемых концентрациях (1–25 мг/мл). Опыты проводили в трехкратной повторности. Процент ингибирования роста тестируемой культуры считали по формуле [17]

$$PI = \left(\frac{c-T}{c} \right) \times 100,$$

где *PI* – ингибирование роста тестируемой культуры, %; *C* – диаметр колонии в контроле, мм; *T* – диаметр колонии тестируемой культуры в опыте, мм.

Прогнозирование биологических свойств соединений **1a-c**, **2a-d**, **3a-d** проводили с помощью нескольких веб-сервисов, представленных на онлайн-платформах Way2Drug (Pass Online, AntiBac Pred, AntiFun Pred) [18] и SwissDrugDesign (SwissADME) [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение фунгицидных свойств производных малеопимаровой кислоты (**3b-d**) *in vitro*. Известно, что разрушающее действие на каменные, бетонные и деревянные строительные материалы, в том числе непосредственно бетон, оказывают не только агрессивные факторы окружающей среды – оно может быть обусловлено и воздействием на отдельные компоненты материалов метаболитов бактерий и микроскопических грибов, таких как органические кислоты, окислительно-восстановительные и гидролитические ферменты. Например, такие кислоты, как лимонная и щавелевая, могут синтезироваться грибами в большом количестве (до 10%). Установлено, что штамм *Aspergillus niger* продуцирует глюконовую и щавелевую кислоты, которые

после 11 месяцев контакта вызывают увеличение пористости и потерю связующей способности цемента [20].

Синтетические полимерные материалы, получаемые сегодня, значительно превосходят по биостойкости природные полимеры. Вместе с тем при определенных условиях эксплуатации и они подвержены воздействию биологических агентов – бактерий и микроскопических грибов. Среди бактерий необходимо выделить три группы наиболее опасных: аэробные кислотообразующие, анаэробные сульфатредуцирующие и силикатные бактерии [21, 22]. Основными же среди микроскопических грибов являются: *Aspergillus flavus*, *A. versicolor*, *A. niger*, *Penicillium funiculosum*, *P. brevicompactum*, *P. lanosum*, *P. commune*, *P. cyclopium*, *Paecilomyces varioti*, *Trichoderma lignorum*, *Alternaria alternata*, *Chaetomium globosum*, *Fusarium oxysporum* [23].

Результаты влияния исследуемых концентраций веществ **3b-d** на рост мицелиальных грибов представлены в табл. 1–3.

Согласно полученным данным, все исследуемые соединения **3b-d** влияют на рост микромицетов. Средняя скорость роста мицелиальных грибов снижается под их влиянием по сравнению с контролем. Учитывая среднюю скорость роста гриба, был рассчитан процент ингибирования роста под действием исследуемых соединений (табл. 4).

Как следует из представленных результатов, во всех случаях наблюдается прямая дозозависимая активность. С увеличением концентрации веществ увеличивается интенсивность ингибирования роста, а значит, в большей степени проявляются биоцидные свойства, что позволит рассматривать их в качестве средства защиты от биоповреждений.

Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что наибольшее ингибирующее действие (до 54,5%) проявилось в исследуемом диапазоне концентраций у *N*-фенилимида 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептилма-

Таблица 1. Динамика и скорость роста колоний *Penicillium* sp.

Table 1. Dynamics and the growth rate of colonies of *Penicillium* sp.

Соединение	Концентрация, мг/мл	Диаметр колонии, мм			Средняя скорость роста, мм/сут.
		1-е сутки	3-е сутки	5-е сутки	
3b	1,0	4,0	25,0	35,0	3,9±0,2
	2,5	4,0	24,0	33,0	3,7±0,2
	5,0	3,0	19,0	32,0	3,1±0,1
	10,0	2,0	18,0	30,0	2,8±0,2
	25,0	2,0	16,0	28,0	2,6±0,1
3c	1,0	3,0	27,0	34,0	3,8±0,2
	2,5	3,0	24,0	33,0	3,5±0,1
	5,0	2,0	22,0	32,0	3,2±0,2
	10,0	2,0	20,0	29,0	2,9±0,2
	25,0	1,0	17,0	25,0	2,3±0,2
3d	1,0	4,0	30,0	33,0	4,1±0,2
	2,5	2,0	20,0	31,0	3,0±0,1
	5,0	2,0	18,0	29,0	2,8±0,2
	10,0	2,0	16,0	27,0	2,5±0,2
	25,0	1,0	13,0	22,0	1,9±0,1
Контроль		4,0	36,0	38,0	4,7±0,2

Таблица 2. Динамика и скорость роста колоний *Aspergillus niger*

Table 2. Dynamics and the growth rate of colonies of *Aspergillus niger*

Соединение	Концентрация, мг/мл	Диаметр колонии, мм			Средняя скорость роста, мм/сут.
		1-е сутки	3-е сутки	5-е сутки	
3b	1,0	15,0	37,0	63,0	18,2±0,2
	2,5	15,0	35,0	62,0	17,7±0,1
	5,0	14,0	33,0	60,0	16,8±0,2
	10,0	13,0	32,0	60,0	16,3±0,2
	25,0	11,5	29,0	55,0	14,8±0,1
	контроль	15,0	37,0	64,0	18,5±0,2
3c	1,0	10,5	34,5	55,5	15,5±0,1
	2,5	10,0	33,5	54,5	15,0±0,2
	5,0	10,0	32,5	49,0	14,2±0,2
	10,0	9,0	30,0	42,0	12,7±0,1
	25,0	7,0	27,0	40,0	11,3±0,1
	контроль	11,0	40,0	60,0	17,0±0,2
3d	1,0	15,0	32,0	40,0	14,8±0,1
	2,5	13,0	28,0	35,0	12,9±0,2
	5,0	12,0	25,0	32,0	11,7±0,2
	10,0	11,0	23,0	30,0	10,8±0,1
	25,0	9,0	20,0	26,0	9,2±0,1
	контроль	18,0	36,0	43,0	16,8±0,2

Таблица 3. Динамика и скорость роста колоний *Alternaria alternata*

Table 3. Dynamics and the growth rate of colonies of *Alternaria alternata*

Соединение	Концентрация, мг/мл	Диаметр колонии, мм			Средняя скорость роста, мм/сут.
		1-е сутки	3-е сутки	5-е сутки	
3b	1,0	11,0	16,0	19,0	1,21
	2,5	9,0	15,0	17,0	1,00
	5,0	8,0	14,0	17,0	0,95
	10,0	7,0	12,0	16,0	0,84
	25,0	3,0	7,0	10,0	0,46
3c	1,0	10,0	15,0	18,0	1,10
	2,5	8,0	14,0	16,0	0,91
	5,0	8,0	13,0	16,0	0,91
	10,0	7,0	11,0	14,0	0,79
	25,0	7,0	10,0	13,0	0,75
3d	1,0	9,0	16,0	18,0	1,10
	2,5	8,0	13,0	17,0	0,88
	5,0	7,0	12,0	14,0	0,81
	10,0	5,0	10,0	12,0	0,65
	25,0	3,0	8,0	10,0	0,48
Контроль		12,0	18,0	22,0	1,30

леопимарата (**3d**) и его можно рекомендовать в качестве перспективного биоцида.

Предположительный механизм воздействия *N*-фенилимида малеопимаровой кислоты и его полифторалкиловых эфиров (**3b–d**) может быть связан с их воздействием на клеточные мембраны мицелиальных грибов. Довольно часто цитоплазматические мембраны клеток выступают в качестве мишеней воздействия антимикробных препаратов, при этом нарушается синтез фосфолипидного бислоя или белка мембран,

что приводит к разрушению их структуры и утечке электролитов из клеток и ингибированию роста микроорганизмов [24–26].

Исследование биологической активности смоляных кислот и их производных (1a–c, 2a–d, 3a–d) in silico. Для прогнозирования спектра биологической активности соединений **1a–c, 2a–d, 3a–d** в работе был использован веб-сервис PASS online [18].

Результаты прогнозирования спектра биологической активности смоляных кислот и их производных

Таблица 4. Ингибирование роста микромицетов под действием веществ 3b–d, %

Table 4. Micromycetes growth inhibition under the influence of the substances 3b–d, %

Культура микромицета	Исследуемая концентрация вещества, мг/мл				
	1,0	2,5	5,0	10,0	25,0
	3b				
<i>Aspergillus niger</i>	1,6	3,1	6,3	6,3	14,1
<i>Penicillium sp.</i>	7,9	13,2	15,8	21,1	26,3
<i>Alternaria alternata</i>	13,6	22,7	22,7	27,3	54,5
	3c				
<i>Aspergillus niger</i>	7,5	9,2	18,3	30,0	33,3
<i>Penicillium sp.</i>	10,5	13,2	15,8	13,4	34,2
<i>Alternaria alternata</i>	18,2	27,3	27,3	36,4	40,9
	3d				
<i>Aspergillus niger</i>	7,0	18,6	25,6	30,2	39,5
<i>Penicillium sp.</i>	13,2	18,4	23,7	28,9	42,1
<i>Alternaria alternata</i>	18,2	22,7	36,4	45,5	54,5

(1a–c, 2a–d, 3a–d) выдаются в виде списка вероятных видов активности с рассчитанными оценками вероятностей наличия (P_a) и отсутствия (P_i) каждого вида активности.

В результате прогнозирования спектра биологической активности было выявлено, что соединения 1a, 1c, 2a–d могут выступать в качестве протекторов слизистых оболочек, что предположительно связано со структурной близостью исследуемых соединений с фармакологическим препаратом «Экабет», который применяется в терапии язвы желудка и гастрита [27]. Действующим веществом данного препарата является пентагидрат мононатриевой соли 12-сульфодегидроабиетиновой кислоты [28]. Наибольшая вероятность в качестве протектора слизистых оболочек с $P_a = 0,990$ была предсказана для калиевой соли 12-сульфодегидроабиетиновой кислоты (2b), которая может выступить аналогом вышеупомянутого препарата. С вероятностью $P_a = 0,821$ для данной калиевой соли предсказана активность в качестве ингибитора гастрина, который отвечает за секрецию соляной кислоты и пепсина.

Для соединений 3a–c была спрогнозирована активность с $P_a = 0,959–0,985$ в отношении лечения заболеваний печени. Анестезирующая и противоопухолевая активности с $P_a < 0,5$ были предсказаны для производных малеопимаровой кислоты (3a–c). В работе [29] сообщалось, что атропоизомеры N-арилмидов малеопимаровой кислоты проявляют ингибирующее действие на рост раковых клеток. Практически для всех веществ предсказана гиперхолестеринемия в виде побочного эффекта. Также для 12-сульфодегидроабиетиновой кислоты (2a) отмечается проявление мышечной слабости с $P_a = 0,792$.

Виртуальный скрининг антибактериальной активности смоляных кислот и их производных (1a–c, 2a–d, 3a–d) был выполнен с использованием веб-сервиса AntiBag Pred [30]. Положительное значение разницы двух вероятностей P_a и P_i указывает на то, что соединения следует рассматривать как потенциально ингибирующие рост бактерий.

Согласно прогнозированию AntiBag Pred, число видов бактерий, в отношении которых исследуемые

вещества 1a–c, 2a–d, 3a–d будут обладать активностью, варьировалось в диапазоне от 9 до 33 для соединений 3c,d и 3b соответственно.

Как видно из представленной на рис. 2 диаграмме, для соединений 1a–c, 2c,d и 3a–d расчет веб-сервиса показал антибактериальную активность к большему числу штаммов грамположительных бактерий, чем к штаммам грамотрицательных бактерий в отличие от веществ 2a и 2b.

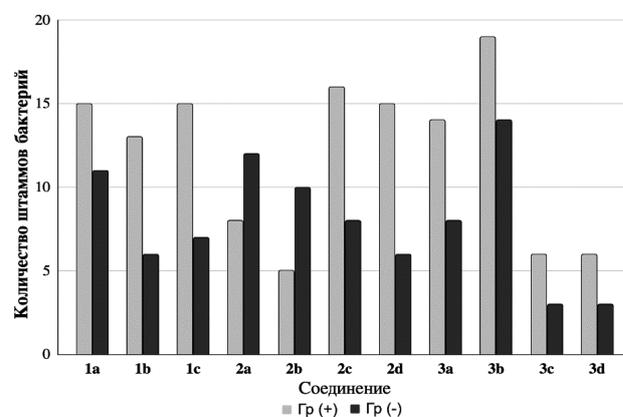


Рис. 2. Количество штаммов грамположительных и грамотрицательных бактерий, для которых рассчитана антибактериальная активность соединений 1a–c, 2a–d, 3a–d

Fig. 2. Number of gr (+) and gr (-) bacteria strains for which the antibacterial activity of compounds was calculated 1a–c, 2a–d, 3a–d

Проявление антибактериальной активности по отношению к *Bacillus subtilis* subsp. *subtilis* str. 168 прогнозируется с максимальным значением $P_a - P_i$ для всех тестируемых соединений, кроме N-фенилимидо мелопимаровой кислоты и его полифторалкиловых эфиров (3c–d). Для данных веществ предсказана с $(P_a - P_i)_{max}$ активность в отношении *Kocuria rhizophila* (рис. 3).

С высокими значениями $P_a - P_i$ предсказана антибактериальная активность соединений 1a–c, 2a–d, 3a–d

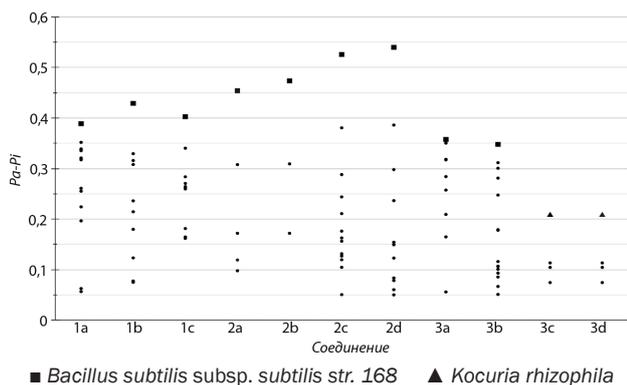


Рис. 3. Прогнозирование антибактериальной активности соединений 1а–с, 2а–д, 3а–д по отношению к штаммам грамположительных бактерий

Fig. 3. Prediction of antibacterial activity of compounds 1а–с, 2а–д, 3а–д against strains of gr (+) bacteria

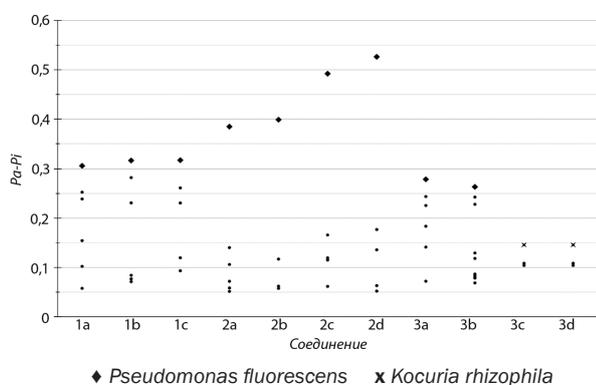


Рис. 4. Прогнозирование антибактериальной активности соединений 1а–с, 2а–д, 3а–д по отношению к штаммам грамотрицательных бактерий

Fig. 4. Prediction of antibacterial activity of compounds 1а–с, 2а–д, 3а–д against strains of gr (-) bacteria

в отношении штаммов грамотрицательных бактерий для *Pseudomonas fluorescens*, *Prevotella melaninogenica* и *Prevotella intermedia* (рис. 4).

Согласно исследованиям *in vitro* [31–33], смоляные кислоты и производные на их основе, а также близкие по структуре соединения характеризуются антибактериальной активностью преимущественно в отношении штаммов грамположительных бактерий.

В ряде работ [11, 12, 34] изучены антибактериальные свойства смоляных кислот и их производных (1а–с, 2а–д, 3а–д) против штаммов *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli*. Наиболее чувствительными в серии

опытов оказались клетки грамположительных бактерий *Bacillus subtilis*. Однако исключение составила малеопимаровая кислота (3а), которая проявила антибактериальную активность в отношении обоих штаммов [34]. Фторсодержащие производные малеопимаровой кислоты (3с,д) оказались неактивны в отношении *Escherichia coli*.

На примере дегидроабиетиновой кислоты и близких структур в работе [35] обнаружена взаимосвязь между липидной природой соединений и их антимикробной активностью. Установлено, что более высокая липофильность приводит к росту активности в отношении грамположительных бактерий, тогда как более низкая липофильность приводит к возрастанию активности в отношении грамотрицательных бактерий.

С использованием веб-сервиса SwissADME [19] были рассчитаны параметры липофильности исследуемых соединений 1а–с, 2а–д, 3а–д, которые приведены в табл. 5. Основываясь на среднем значении параметра липофильности, самой низкой липофильностью в данном ряду обладали соединения 1с, 2а,б и 3а. Для малеопимаровой кислоты (3а) экспериментально установлена антибактериальная активность в отношении *Escherichia coli*, в то время как для веществ 1с, 2а,б не было отмечено проявление данного вида активности [11].

Прогнозирование фунгицидной активности для исследуемых соединений 1а–с, 2а–д, 3а–д было выполнено с использованием веб-сервиса AntiFun Pred (табл. 6) [18]. По данным расчета, для большинства веществ 1а–с, 2а,б, 3с,д с высокими значениями P_a предсказано проявление активности по отношению к *Candida albicans*. Согласно прогнозу, для соединений 2а,б и 3а,б с максимальными значениями P_a характерна фунгицидная активность в отношении *Aspergillus niger* и *Absidia corymbifera* соответственно.

Подавление роста клеток *Candida tropicalis* было обнаружено только у калиевой соли 12-бромдегидроабиетиновой кислоты (2д) *in vitro* [11]. Дрожжеподобные грибы *Candida tropicalis* проявила наибольшую устойчивость по отношению к исследуемым веществам [11, 34] 1а–с, 2а–с, 3а–д, что не нашло подтверждения в описываемой прогностической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенной работы исследована фунгицидная активность N-фенилимида малеопимаровой кислоты и его полифторалкиловых эфиров (3б–д) на клетках мицелиальных грибов

Таблица 5. Расчет параметров липофильности соединений 1а–с, 2а–д, 3а–д с помощью SwissADME

Table 5. Calculation of lipophilicity parameters of compounds 1а–с, 2а–д, 3а–д using SwissADME

Log $P_{o/w}$	Соединение										
	1а	1б	1с	2а	2б	2с	2д	3а	3б	3с	3д
Log $P_{o/w}$ (iLOGP)	3,19	3,72	0,00	1,98	0,00	3,34	0,00	2,70	3,57	5,16	5,37
Log $P_{o/w}$ (XLOGP3)	4,78	4,86	5,09	3,55	4,64	5,49	6,59	4,48	5,64	8,83	10,18
Log $P_{o/w}$ (WLOGP)	5,21	5,11	5,13	5,23	5,16	5,67	5,59	4,21	5,32	11,31	14,26
Log $P_{o/w}$ (MLOGP)	4,54	4,75	4,54	3,61	3,61	5,05	5,05	4,38	5,19	6,82	7,50
Log $P_{o/w}$ (Silicos-IT)	4,15	4,62	3,14	3,27	2,28	5,58	4,58	3,73	4,44	7,90	9,32
Среднее значение Log $P_{o/w}$	4,37	4,61	3,58	3,53	3,14	5,03	4,36	3,90	4,83	8,01	9,33

Таблица 6. Прогнозирование фунгицидной активности соединений 1a–c, 2a–d, 3a–d

Table 6. Prediction of fungicidal activity of compounds 1a–c, 2a–d, 3a–d

Соединение	Название микроорганизма	P_a
1a		0,0477
1b	<i>Candida albicans</i>	0,1589
1c		0,0313
2a	<i>Aspergillus niger</i>	0,2610
	<i>Candida albicans</i>	0,2467
	<i>Candida rugose</i>	0,1534
	<i>Clavispora lusitaniae</i>	0,1255
2b	<i>Aspergillus niger</i>	0,2688
	<i>Candida albicans</i>	0,2543
	<i>Candida rugose</i>	0,1498
	<i>Clavispora lusitaniae</i>	0,1171
2c,d	Нет данных	–
3a	<i>Absidia corymbifera</i>	0,0889
	<i>Rhizopus oryzae</i>	0,0743
	<i>Mucor hiemalis</i>	0,0426
3b	<i>Absidia corymbifera</i>	0,0329
	<i>Rhizopus oryzae</i>	0,0183
3c,d	<i>Candida albicans</i>	0,2542

Aspergillus niger, *Alternaria alternata* и *Penicillium* sp. Соединение **3d** оказало наибольшее ингибирующее действие в изучаемом диапазоне концентраций (1–25 мг/мл) в отношении данных клеток мицелиальных грибов. В концентрации 25 мг/мл ингибирование роста штаммов составило от 39,5 до 54,5% и его можно рассматривать в качестве потенциального биоцида.

Проведен сравнительный анализ биологической активности смоляных кислот и их производных (**1a–c**, **2a–d**, **3a–d**) *in silico* при помощи ряда веб-сервисов: PASS Online, AntiBac Pred, AntiFun Pred и

SwissADME. С использованием AntiBag Pred выявлено, что для исследуемых соединений с высокими значениями вероятностей характерно проявление антибактериальной активности по отношению к грамположительным микроорганизмам. Результаты расчета AntiBag Pred согласуются с экспериментальными данными.

Результаты прогностической модели AntiFun Pred, связанные с расчетом фунгицидной активности смоляных кислот и их производных, не нашли подтверждения *in vitro*.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yadav B.K., Gidwani B., Vyas A. Rosin: recent advances and potential applications in novel drug delivery system // Journal of Bioactive and Compatible Polymers. 2016. Vol. 31, no. 2. P. 111–126. DOI: 10.1177/0883911515601867.
2. Толстикова Г.А., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстикова С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты хвойных России. Химия, фармакология. Новосибирск: Гео, 2011. 395 с.
3. Rosu L., Mustata F., Varganici C.-D., Rosu D., Rusu T., Rosca I. Thermal behaviour and fungi resistance of composites based on wood and natural and synthetic epoxy resins cured with maleopimaric acid // Polymer Degradation and Stability. 2019. Vol. 160. P. 148–161. DOI: 10.1016/j.polymerdegradstab.2018.12.022.
4. Wang J., Chen Y.P., Yao K., Wilbon P.A., Zhang W., Ren L., et al. Robust antimicrobial compounds and polymers derived from natural resin acids // Chemical Communications. 2012. Vol. 48, no. 6. P. 916–918. DOI: 10.1039/C1CC16432E.
5. Berger M., Roller A., Maulide N. Synthesis and antimicrobial evaluation of novel analogues of dehydroabietic acid prepared by C-H-Activation // European Journal of Medicinal Chemistry. 2017. Vol. 126. P. 937–943. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.12.012.
6. Fonseca T., Gigante B., Marques M.M., Gilchrist T.L., de Clercq E. Synthesis and antiviral evaluation of benzimidazoles, quinoxalines and indoles from dehydroabietic acid // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2004. Vol. 12, no. 1. P. 103–112. DOI: 10.1016/j.bmc.2003.10.013.
7. Sadashiva M.P., Gowda R., Wu X., Inamdar G.S., Kuzu O.F., Rangappa K.S., et al. A non-cytotoxic N-dehydroabietylamine derivative with potent antimalarial activity // Experimental Parasitology. 2015. Vol. 155. P. 68–73. DOI: 10.1016/j.exppara.2015.05.002.
8. Chen N., Duan W., Lin G., Liu L., Zhang R., Li D. Synthesis and antifungal activity of dehydroabietic acid-based 1,3,4-thiadiazole-thiazolidinone compounds // Molecular Diversity. 2016. Vol. 20, no. 4. P. 897–905. DOI: 10.1007/s11030-016-9691-x.
9. Pertino M.W., Vega C., Rolón M., Coronel C., de Arias A.R., Schmeda-Hirschmann G. Antiprotozoal activity of triazole derivatives of dehydroabietic acid and oleanolic acid // Molecules. 2017. Vol. 22, no. 3. P. 369. DOI: 10.3390/molecules22030369.

10. Ganewatta M.S., Chen Y.P., Wang J., Zhou J., Ebalunode J., Nagarkatti M., et al. Bio-inspired resin acid-derived materials as anti-bacterial resistance agents with unexpected activities // *Chemical Science*. 2014. Vol. 5, no. 5. P. 2011–2016. DOI: 10.1039/c4sc00034j.
11. Popova L., Ivanchenko O., Pochkaeva E., Klotchenko S., Plotnikova M., Tsyrunnikova A., et al. Rosin derivatives as a platform for the antiviral drug design // *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 13. P. 3836. DOI: 10.3390/molecules26133836.
12. Попова Л.М., Иванченко О.Б., Анисимова А.О., Вершилов С.В., Цырульников А.С. Экологические аспекты и перспективы использования 12-бром и 12-сульфодегидроабетиновой кислот и их калиевых солей // *Экологическая химия*. 2020. Т. 29. N 6. С. 331–337. EDN: KBIXHA.
13. Junier P., Joseph E. Microbial biotechnology approaches to mitigating the deterioration of construction and heritage materials // *Microbial Biotechnology*. 2017. Vol. 10, no. 5. P. 1145–1148. DOI: 10.1111/1751-7915.12795.
14. Козлов А.В., Куликова А.Х., Уромова И.П. Продукты выщелачивания в бактериальной системе «порода-культура» при биохимической деградации силикатными бактериями диатомита, цеолита и бентонита // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2017. Т. 19. N 2. С. 281–288. EDN: ZFHZWZ.
15. Popova L., Ivanchenko O., Njanikova G., Vershilov S., Suchilova V., Gaurav B. Perfluorosubstituted derivatives of 1,3-diazine and 1,2,4-triazole as a means of protecting industrial structures from microbiologically induced corrosion // *Proceedings of ECE 2020. Energy, Environmental and Construction Engineering* / eds N. Vatin, A. Borodinecs, B. Teltayev. Cham: Springer, 2021. Vol. 150. P. 47–54. DOI: 10.1007/978-3-030-72404-7_5.
16. Попова Л.М., Иванова В.А., Вершилов С.В. Синтез *N*-фенилимидов полифторалкиловых эфиров малеопимаровой кислоты // *Химия растительного сырья*. 2019. N 2. С. 205–211. DOI: 10.14258/jcprm.2019023999. EDN: YPAZYP.
17. Li Q., Wu L., Hao J., Luo L., Cao Y., Li J. Biofumigation on post-harvest diseases of fruits using a new volatile-producing fungus of *Ceratocystis fimbriata* // *PLoS ONE*. 2015. Vol. 10, no. 7. P. e0132009. DOI: 10.1371/journal.pone.0132009.
18. Проиков В.В., Филимонов Д.А., Глориозова Т.А., Лагунин А.А., Дружилловский Д.С., Рудик А.В. [и др.]. Компьютерный прогноз спектров биологической активности органических соединений: возможности и ограничения // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2019. N 12. С. 2143–2154. EDN: YQLMTT.
19. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, no. 1. P. 42717. DOI: 10.1038/srep42717.
20. Токач Е.Ю., Рубанов Ю.К., Василенко М.И., Гончарова Е.Н. К решению вопроса о создании строительных композиционных материалов с высокой активной защитой от микробиологического воздействия // *Фундаментальные и прикладные аспекты современных эколого-биологических исследований* / Н.М. Фатеева, П.А. Карпенко, А.П. Шутко, Киялбаев А.К., Кравченко М.Ф., Тумаев Е.Н. [и др.]. Одесса: Изд-во ИП С.В. Куприенко, 2015. С. 8–43. EDN: TTZKJH.
21. Liu W., Xu X., Wu X., Yang Q., Luo Y., Christie P. Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture // *Environmental Geochemistry and Health*. 2006. Vol. 28, no. 1-2. P. 133–140. DOI: 10.1007/s10653-005-9022-0.
22. Emerson D. The role of iron-oxidizing bacteria in biocorrosion: a review // *Biofouling*. 2018. Vol. 34, no. 9. P. 989–1000. DOI: 10.1080/08927014.2018.1526281.
23. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Казначеев С.В., Смирнов В.Ф. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов // *Инженерно-строительный журнал*. 2012. N 7. С. 23–31. EDN: PHGQPF.
24. Xu L., Tao N., Yang W., Jing G. Cinnamaldehyde damaged the cell membrane of *Alternaria alternata* and induced the degradation of mycotoxins *in vivo* // *Industrial Crops and Products*. 2018. Vol. 112. P. 427–433. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.12.038.
25. Aranda F.J., Villalal J. The interaction of abietic acid with phospholipid membranes // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 1997. Vol. 1327, no. 2. P. 171–180. DOI: 10.1016/S0005-2736(97)00054-0.
26. Tao P., Wu C., Hao J., Gao Y., He X., Li J., et al. Antifungal application of rosin derivatives from renewable pine resin in crop protection // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2020. Vol. 68, no. 14. P. 4144–4154. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c00562.
27. Onoda Y., Magaribuchi T., Tamaki H. Effects of 12-sulfodehydroabietic acid monosodium salt (TA-2711), a new anti-ulcer agent, on gastric secretion and experimental ulcers in rats // *Japanese Journal of Pharmacology*. 1989. Vol. 51, no. 1. P. 65–73. DOI: 10.1254/jjp.51.65.
28. Xu Q.A., Madden T.L. Ecabet sodium // *Analytical methods for therapeutic drug monitoring and toxicology*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. P. 183–207. DOI: 10.1002/9780470909799.ch5.
29. Yao G., Ye M., Huang R., Li Y., Zhu Y., Pan Y., et al. Synthesis and antitumor activity evaluation of maleopimaric acid *N*-aryl imide atropisomers // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2013. Vol. 23, no. 24. P. 6755–6758. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.10.028.
30. Pogodin P.V., Lagunin A.A., Rudik A.V., Druzhilovskiy D.S., Filimonov D.A., Poroikov V.V. AntiBac-Pred: a web application for predicting antibacterial activity of chemical compounds // *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019. Vol. 59, no. 11. P. 4513–4518. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00436.
31. Urzúa A., Rezende M.C., Mascayano C., Vásquez L. A structure-activity study of antibacterial diterpenoids // *Molecules*. 2008. Vol. 13, no. 4. P. 882–891. DOI: 10.3390/molecules13040822.
32. Söderberg T.A., Holm S., Gref R., Hallmans G. Antibacterial effects of zinc oxide, rosin, and resin acids with special reference to their interactions. *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery*. 1991. Vol. 25, no. 1. P. 19–24. DOI: 10.3109/02844319109034918.
33. Savluchinske Feio S., Gigante B., Carlos Roseiro J., Marcelo-Curto M.J. Antimicrobial activity of diterpene resin acid derivatives // *Journal of Microbiological Methods*. 1999. Vol. 35, no. 3. P. 201–206. DOI: 10.1016/S0167-7012(98)00117-1.

34. Попова Л.М., Иванченко О.Б., Сюй Х., Цырульникова А.С., Касьянова Е.А., Гинак А.И. Оценка антимикробных свойств *N*-фенилимидов полифторалкиловых эфиров малеопимаровой кислоты // Бутлеровские сообщения. 2022. Т. 71. N 8. С. 67–78. DOI: 10.37952/

ROI-jbc-01/22-71-8-67. EDN: КТОВКТ.

35. Fukui H., Koshimizu K., Egawa H. A new diterpene with antimicrobial activity from *Chamaecyparis pisifera* endle // Agricultural and Biological Chemistry. 1978. Vol. 42, no. 7. P. 1419–1423. DOI: 10.1271/bbb1961.42.1419.

REFERENCES

1. Yadav B.K., Gidwani B., Vyas A. Rosin: recent advances and potential applications in novel drug delivery system. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2016;31(2):111-126. DOI: 10.1177/0883911515601867.

2. Tolstikov G.A., Tolstikova T.G., Shul'ts E.E., Tolstikov S.E., Khvostov M.V. Resin acids from Russian forest conifers. *Chemistry and pharmacology*. Novosibirsk: Geo; 2011, 395 p. (In Russian).

3. Rosu L., Mustata F., Varganici C.-D., Rosu D., Rusu T., Rosca I. Thermal behaviour and fungi resistance of composites based on wood and natural and synthetic epoxy resins cured with maleopimaric acid. *Polymer Degradation and Stability*. 2019;160:148-161. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.022.

4. Wang J., Chen Y.P., Yao K., Wilbon P.A., Zhang W., Ren L., et al. Robust antimicrobial compounds and polymers derived from natural resin acids. *Chemical Communications*. 2012;48(6):916-918. DOI: 10.1039/C1CC16432E.

5. Berger M., Roller A., Maulide N. Synthesis and antimicrobial evaluation of novel analogues of dehydroabiatic acid prepared by C-H-Activation. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2017;126:937-943. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.12.012.

6. Fonseca T., Gigant B., Marques M.M., Gilchrist T.L., de Clercq E. Synthesis and antiviral evaluation of benzimidazoles, quinoxalines and indoles from dehydroabiatic acid. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2004;12(1):103–112. DOI: 10.1016/j.bmc.2003.10.013.

7. Sadashiva M.P., Gowda R., Wu X., Inamdar G.S., Kuzu O.F., Rangappa K.S., et al. A non-cytotoxic *N*-dehydroabietylamine derivative with potent antimalarial activity. *Experimental Parasitology*. 2015;155:68-73. DOI: 10.1016/j.exppara.2015.05.002.

8. Chen N., Duan W., Lin G., Liu L., Zhang R., Li D. Synthesis and antifungal activity of dehydroabiatic acid-based 1,3,4-thiadiazole-thiazolidinone compounds. *Molecular Diversity*. 2016;20(4):897-905. DOI: 10.1007/s11030-016-9691-x.

9. Pertino M.W., Vega C., Rolón M., Coronel C., de Arias A.R., Schmeda-Hirschmann G. Antiprotozoal activity of triazole derivatives of dehydroabiatic acid and oleanolic acid. *Molecules*. 2017;22(3):369. DOI: 10.3390/molecules22030369.

10. Ganewatta M.S., Chen Y.P., Wang J., Zhou J., Ebalunode J., Nagarkatti M., et al. Bio-inspired resin acid-derived materials as anti-bacterial resistance agents with unexpected activities. *Chemical Science*. 2014;5(5):2011-2016. DOI: 10.1039/c4sc00034j.

11. Popova L., Ivanchenko O., Pochkaeva E., Klotchenko S., Plotnikova M., Tsyrunnikova A., et al. Rosin derivatives as a platform for the antiviral drug design. *Molecules*. 2021;26(13):3836. DOI: 10.3390/molecules26133836.

12. Popova L.M., Ivanchenko O.B., Anisimova A.O., Vershilov S.V., Tsyrunnikova A.S. Research of biological activity and prospects of use of 12-bromo- and 12-sulfo-dehydroabiatic acids and their potassium salts.

Ekologicheskaya khimiya. 2020;29(6):331-337. (In Russian). EDN: KBIXHA.

13. Junier P., Joseph E. Microbial biotechnology approaches to mitigating the deterioration of construction and heritage materials. *Microbial Biotechnology*. 2017;10(5):1145-1148. DOI: 10.1111/1751-7915.12795.

14. Kozlov A.V., Kulikova A.H., Uromova I.P. Leaching products in bacterial breed-culture system at biochemical degradation by silicate bacteria of diatomite, zeolite and bentonite. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk = Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2017;19(2):281-288. (In Russian). EDN: ZFHZVZ.

15. Popova L., Ivanchenko O., Njanikova G., Vershilov S., Suchilova V., Gaurav B. Perfluorosubstituted derivatives of 1,3-diazine and 1,2,4-triazole as a means of protecting industrial structures from microbiologically induced corrosion. In: Vatin N., Borodinecs A., Teltayev B. (eds). *Proceedings of EECE 2020. Energy, Environmental and Construction Engineering*. Cham: Springer; 2021, vol. 150, p. 47-54. DOI: 10.1007/978-3-030-72404-7_5.

16. Popova L.M., Ivanova V.A., Vershilov S.V. Syntheses of polyfluoroalkyl esters of maleopimaric acid *N*-phenylimide. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*. 2019;2:205-211. (In Russian).

17. Li Q., Wu L., Hao J., Luo L., Cao Y., Li J. Biofumigation on post-harvest diseases of fruits using a new volatile-producing fungus of *Ceratocystis fimbriata*. *PLoS ONE*. 2015;10(7):e0132009. DOI: 10.1371/journal.pone.0132009.

18. Poroikov V.V., Filimonov D.A., Glorizova T.A., Lagunin A.A., Druzhilovskiy D.S., Rudik A.V., et al. Computer-aided prediction of biological activity spectra for organic compounds: the possibilities and limitations. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2019;12:2143-2154. (In Russian). EDN: YQLMTT.

19. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific Reports*. 2017;7(1):42717. DOI: 10.1038/srep42717.

20. Tokach E.Yu., Rubanov Yu.K., Vasilenko M.I., Goncharova E.N. To the solution the issue of creating building composite materials with high active protection against microbiological effects. In: N.M. Fateeva, P.A. Karpenko, A.P. Shutko, Kiyalbaev A.K., Kravchenko M.F., Tumaev E.N., et al. *Fundamental and applied aspects of modern ecological and biological research*. Odessa: S.V. Kuprienko; 2015, p. 8-43. (In Russian).

21. Liu W., Xu X., Wu X., Yang Q., Luo Y., Christie P. Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture. *Environmental Geochemistry and Health*. 2006;28(1-2):133-140. DOI: 10.1007/s10653-005-9022-0.

22. Emerson D. The role of iron-oxidizing bacteria in biocorrosion: a review. *Biofouling*. 2018;34(9):989-1000. DOI: 10.1080/08927014.2018.1526281.

23. Erofeev V.T., Bogatov A.D., Bogatova S.N., Kaznacheev S.V., Smirnov V.F. Influence of the operating

environment on the biological firmness of building composites. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal = Magazine of Civil Engineering*. 2012;7:23-31. (In Russian). EDN: PHGQPF.

24. Xu L., Tao N., Yang W., Jing G. Cinnamaldehyde damaged the cell membrane of *Alternaria alternata* and induced the degradation of mycotoxins *in vivo*. *Industrial Crops and Products*. 2018;112:427-433. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.12.038.

25. Aranda F.J., Villalain J. The interaction of abietic acid with phospholipid membranes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 1997;1327(2):171-180. DOI: 10.1016/s0005-2736(97)00054-0.

26. Tao P., Wu C., Hao J., Gao Y., He X., Li J., et al. Antifungal application of rosin derivatives from renewable pine resin in crop protection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2020;68(14):4144-4154. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c00562.

27. Onoda Y., Magaribuchi T., Tamaki H. Effects of 12-sulfodehydroabietic acid monosodium salt (TA-2711), a new anti-ulcer agent, on gastric secretion and experimental ulcers in rats. *Japanese Journal of Pharmacology*. 1989;51(1):65-73. DOI: 10.1254/jjp.51.65.

28. Xu Q.A., Madden T.L. Ecabet sodium. In: *Analytical methods for therapeutic drug monitoring and toxicology*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2011, p. 183-207. DOI: 10.1002/9780470909799.ch5.

29. Yao G., Ye M., Huang R., Li Y., Zhu Y., Pan Y., et al. Synthesis and antitumor activity evaluation of maleopimaric acid *N*-aryl imide atropisomers. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2013;23(24):6755–6758. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.10.028.

30. Pogodin P.V., Lagunin A.A., Rudik A.V., Druzhilovskiy D.S., Filimonov D.A., Poroikov V.V. AntiBac-Pred: a web application for predicting antibacterial activity of chemical compounds. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019;59(11):4513-4518. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00436.

31. Urzúa A., Rezende M.C., Mascayano C., Vásquez L. A structure-activity study of antibacterial diterpenoids. *Molecules*. 2008;13(4):882–891. DOI: 10.3390/molecules13040822.

32. Söderberg T.A., Holm S., Gref R., Hallmans G. Antibacterial effects of zinc oxide, rosin, and resin acids with special reference to their interactions. Scandinavian. *Journal of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery*. 1991;25(1):19-24. DOI: 10.3109/02844319109034918.

33. Savluchinske Feio S., Gigante B., Carlos Roseiro J., Marcelo-Curto M.J. Antimicrobial activity of diterpene resin acid derivatives. *Journal of Microbiological Methods*. 1999;35(3):201-206. DOI: 10.1016/s0167-7012(98)00117-1.

34. Popova L.M., Ivanchenko O.B., Xu H., Tsyrunnikova A.S., Kasyanova E.A., Ginak A.I. Evaluation of antimicrobial properties of *N*-phenylimides of polyfluoroalkyl esters of maleopimaric acid. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2022;71(8):67-78. (In Russian). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-8-67. EDN: KTOBKT.

35. Fukui H., Koshimizu K., Egawa H. A new diterpene with antimicrobial activity from *Chamaecyparis pisifera* endle. *Agricultural and Biological Chemistry*. 1978;42(7):1419-1423. DOI: 10.1271/bbb1961.42.1419.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цырульникова Анжелика Сергеевна,

аспирант,
Высшая школа биотехнологий
и пищевых производств,
Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого,
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Новороссийская,
48-50, Российская Федерация,
научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева,
98035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1,
Российская Федерация,
✉ London2295@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1413-220X>

Попова Лариса Михайловна,

д.х.н., профессор,
профессор,
Высшая школа биотехнологий
и пищевых производств,
Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого,
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Новороссийская,
48-50, Российская Федерация,
ведущий научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева,
98035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1,
Российская Федерация,

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Angelica S. Tsyrunnikova,

Postgraduate Student,
Graduate School of Biotechnology
and Food Science,
Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University,
48-50, Novorossiyskaya St., St. Petersburg,
194021, Russian Federation,
Researcher,
S.V. Lebedev Scientific Research
Institute of Synthetic Rubber,
1, Gapsalskaya St., St. Petersburg, 98035,
Russian Federation,
✉ London2295@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1413-220X>

Larisa M. Popova,

Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Professor,
Graduate School of Biotechnology
and Food Science,
Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University,
48-50, Novorossiyskaya St., St. Petersburg,
194021, Russian Federation,
Leading Researcher,
S.V. Lebedev Scientific Research
Institute of Synthetic Rubber,
1, Gapsalskaya St., St. Petersburg, 98035,
Russian Federation,

профессор,
Высшая школа технологии и энергетики,
Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий
и дизайна,
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4,
Российская Федерация,
Lorapopova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4139-0223>

Иванченко Ольга Борисовна,
к.б.н., доцент,
Высшая школа биотехнологий
и пищевых производств,
Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого,
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Новороссийская,
48-50, Российская Федерация,
obivanchenko@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1311-1258>

Сюй Хуавэй,
магистрант,
Высшая школа биотехнологий
и пищевых производств,
Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого,
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Новороссийская,
48-50, Российская Федерация,
xuhuawei666@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7732-253X>

Почкаева Евгения Игоревна,
старший преподаватель,
Высшая школа биотехнологий
и пищевых производств,
Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого,
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Новороссийская,
48-50, Российская Федерация,
pochkaeva_ei@spbstu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3343-1133>

Вершилов Сергей Вячеславович,
старший научный сотрудник,
Научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. академика
С.В. Лебедева,
98035, г. Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, 1,
Российская Федерация,
svershilov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3557-3725>

Вклад авторов

А.С. Цырульникова – разработка концепции исследования, написание текста статьи, развитие методологии, прогнозирование спектра биологической активности, анализ полученных данных, обсуждение результатов.
Л.М. Попова – разработка концепции исследования, синтез изучаемых соединений, обсуждение результатов.

Professor,
Higher School of Technology and Energy,
Saint-Petersburg State University
of Industrial Technologies and Design,
4, Ivan Chernykh St., St. Petersburg, 198095,
Russian Federation,
Lorapopova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4139-0223>

Olga B. Ivanchenko,
Cand. Sci. (Biology), Associate Professor,
Graduate School of Biotechnology
and Food Science,
Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University,
48-50, Novorossiyskaya St., St. Petersburg,
194021, Russian Federation,
obivanchenko@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1311-1258>

Huawei Suy,
Master Student,
Graduate School of Biotechnology
and Food Science,
Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University,
48-50, Novorossiyskaya St., St. Petersburg,
194021, Russian Federation,
xuhuawei666@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7732-253X>

Evgenia I. Pochkaeva,
Senior Lecturer,
Graduate School of Biotechnology
and Food Science,
Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University,
48-50, Novorossiyskaya St., St. Petersburg,
194021, Russian Federation,
pochkaeva_ei@spbstu.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3343-1133>

Sergey V. Vershilov,
Senior Researcher,
S.V. Lebedev Scientific Research
Institute of Synthetic Rubber,
1, Gapsalskaya St., St. Petersburg, 98035,
Russian Federation,
svershilov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3557-3725>

Contribution of the authors

Angelica S. Tsyruelnikova – research concept development, writing the text of the manuscript, methodology development, biological activity spectrum (BAS) prediction and data obtained analysis, discussion of the results.
Larisa M. Popova – research concept development, synthesis of the studied compounds, discussion of the results.

О.Б. Иванченко – развитие методологии, исследование фунгицидной активности производных смоляных кислот, анализ полученных данных, обсуждение результатов.
Х. Сюй – исследование фунгицидной активности производных смоляных кислот.
Е.И. Почкаева – разработка концепции исследования, обсуждение результатов.
С.В. Вершилов – синтез исследуемых соединений, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 25.04.2023.
Одобрена после рецензирования 08.11.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Olga B. Ivanchenko – methodology development, study of the resin acid derivatives fungicidal activity, data obtained analysis, discussion of the results.
Huawei Suy – study of the resin acid derivatives fungicidal activity.
Evgenia I. Pochkaeva – research concept development, discussion of the results.
Sergey V. Vershilov – synthesis of the studied compounds, discussion of the results.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 25.04.2023.
Approved after reviewing 08.11.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

Научная статья
УДК 662.754
EDN: WVBFJ
DOI: 10.21285/achb.906



Получение углеводородов топливного ряда из возобновляемого сырья

Д.В. Соснина, А.А. Алтынов, Ю.С. Кокорина,
М.В. Киргина, И.А. Богданов✉

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Аннотация. Одним из активно развивающихся перспективных направлений в области производства компонентов моторных топлив из возобновляемого сырья является переработка растительных масел в различного рода каталитических процессах. Объектом исследования в данной работе являлось рапсовое масло и продукт его переработки на катализаторе гидроочистки. Выбор рапсового масла в качестве сырья для переработки обусловлен как тем, что на территории Российской Федерации большое количество посевных площадей занимает именно рапс (ввиду своей климатической неприхотливости), так и тем, что рапсовое масло не нашло широкого применения в пищевой промышленности и производится в основном для экспорта. Авторами исследован процесс каталитической переработки рапсового масла на катализаторе гидроочистки. Переработка осуществлялась на лабораторной каталитической установке при температуре 375 °С, давлении 7 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, расход водорода составил 2×10⁻⁴ м³/ч. Для сырья и продукта каталитической переработки были определены физико-химические и низкотемпературные свойства. Также для полученного продукта каталитической переработки был определен компонентный состав. Рассмотрены основные направления химических превращений компонентов рапсового масла в углеводороды на катализаторе гидроочистки. Установлено, что из рапсового масла возможно получать углеводороды топливного ряда, в частности n-алканы, изо-алканы и алкены, которые являются перспективным сырьем для получения компонентов моторных топлив.

Ключевые слова: рапсовое масло, каталитическая переработка, катализатор гидроочистки, углеводороды, компоненты моторных топлив

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00101, <https://rscf.ru/project/23-23-00101/>.

Для цитирования: Соснина Д.В., Алтынов А.А., Кокорина Ю.С., Киргина М.В., Богданов И.А. Получение углеводородов топливного ряда из возобновляемого сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 121–128. DOI: 10.21285/achb.906. EDN: WVBFJ.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Production of fuel-grade hydrocarbons from renewable raw materials

Daria V. Sosnina, Andrey A. Altynov, Yulia S. Kokorina,
Maria V. Kirgina, Ilya A. Bogdanov✉

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

Abstract. One of the actively developing areas in the current production of motor fuel components from renewable raw materials consists in the processing of vegetable oils using various catalytic processes. The object of research in this paper was rapeseed oil and the products of its processing on a hydrotreating catalyst. The choice of rapeseed oil as a raw material for processing is due to the large acreage it occupies on the territory of the Russian Federation as a result of its tolerance to harsh climates, as well as the fact that it is not widely used in the domestic food industry, currently being produced mainly for export. The authors investigated a process of catalytic processing of rapeseed oil

using a hydrotreating catalyst. The processing was carried out in a laboratory catalytic unit at a temperature of 375 °C, a pressure of 7 MPa, and a volume feed rate of 1 h⁻¹; the hydrogen consumption was 2×10⁻⁴ m³/h. Physicochemical and low-temperature properties were determined for the feedstock and catalytic processing product. In addition, the component composition was determined for the resulting catalytic reprocessing product. The main directions of chemical transformations of rapeseed oil components into hydrocarbons on a hydrotreating catalyst are considered. The possibility of using rapeseed oil as a feedstock for producing fuel hydrocarbons – in particular n-alkanes, iso-alkanes and alkenes, which are promising raw materials for the production of motor fuel components – is substantiated.

Keywords: rapeseed oil, catalytic processing, hydrotreating catalyst, hydrocarbons, motor fuel components

Funding. The Russian Science Foundation supported the research (grant no. 23-23-00101, <https://rscf.ru/project/23-23-00101/>).

For citation: Sosnina D.V., Altynov A.A., Kokorina Yu.S., Kirgina M.V., Bogdanov I.A. Production of fuel-grade hydrocarbons from renewable raw materials. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):121-128. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.906. EDN: WVBXFJ.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из глобальных проблем современности, которая может привести к экологической катастрофе, является перенаселение планеты. В свою очередь, перенаселение планеты влечет за собой значительный рост спроса на природные полезные ископаемые, в частности невозобновляемые, следствием чего является истощение их запасов.

Начиная с конца XX века мировая экономика активно развивается по пути так называемой зеленой экономики. В основе данного экономического направления лежит необходимость рационального использования невозобновляемых природных ресурсов [1, 2].

Сократить потребление невозобновляемых полезных ископаемых возможно за счет активного использования возобновляемых природных ресурсов [3, 4]. Предполагается, что замена нефтяного топлива альтернативным позволит значительно снизить затраты на добычу и переработку трудноизвлекаемых запасов нефти, сохранить их, а также снизить выбросы вредных веществ в атмосферу [5, 6].

Одним из перспективных направлений, которое активно развивается в настоящее время, является каталитическая переработка смесей нефтяного и растительного сырья [7–9].

В работе [7] представлены результаты совместной переработки растительного масла и вакуумного газойля и показано, что вовлечение до 5% масс. масла позволяет увеличить конверсию сырья, а также выход бензиновой фракции.

В работе [8] в результате совместной переработки прямогонной дизельной фракции и 10% об. подсолнечного масла были получены продукты, удовлетворяющие требованиям для арктического дизельного топлива.

Авторы работы [9] исследовали возможность получения бензиновой фракции в результате переработки вакуумного газойля и хлопкового масла. Максимальная доля масла, которую удалось вовлечь в переработку без значительного ухудшения свойств целевого продукта, составила 5% об.

Как можно видеть, совместная переработка нефтяного и растительного сырья позволяет вовлекать лишь небольшую долю возобновляемых источников

энергии. Это обуславливает необходимость проведения исследований, в основе которых лежит возможность получения топливных углеводородов в результате каталитической переработки чистого (100%) растительного сырья¹ [10–13].

В работе [10] был исследован процесс совместной переработки биомассы и отработанного растительного масла на различных цеолитных катализаторах и показано, что максимальный выход углеводородов C₈-C₁₄ составил 87,28%.

Авторы работы [11] исследовали возможность получения биотоплива из масла кизила на цеолитных катализаторах. Результаты показали, что состав полученного в ходе переработки биотоплива в основном был представлен углеводородами с небольшим содержанием кислот, спиртов, сложных эфиров и кетонов, а наибольший суммарный выход углеводородов составил 89,07%.

В работах [12, 13] отражены результаты каталитической переработки непищевого подсолнечного масла. Максимальный выход продукта в работе [12] составил 30,1%, состав продукта представлен углеводородами ряда C₇-C₄₃ и оксигенатами. В работе [13] каталитическая переработка подсолнечного масла позволила получить продукт, в составе которого н-октадекан занимает 65% масс., остальное приходится на смесь алкенов и изоалканов C₁₈ (18% масс.).

Е.А. Исаевой¹ в результате переработки рапсового масла на цеолитном катализаторе удалось получить продукт, доля углеводородов в котором составила 64% масс., из них 43% масс. приходится на ароматические углеводороды.

Ввиду вышесказанного целью проведенного исследования являлось получение из возобновляемого сырья на классическом катализаторе гидроочистки идентичных нефтяным углеводородов, которые могут быть использованы в качестве сырья процессов нефтепереработки для производства товарных моторных топлив и их компонентов. Объектом исследования служило рапсовое масло и продукт его переработки на катализаторе гидроочистки. Предметом исследования – состав и свойства сырья и продукта переработки, а также закономерности превращения веществ, входящих в

¹Исаева Е.А. Получение углеводородов из возобновляемого сырья – триглицеридов жирных кислот – на цеолитных катализаторах типа MFI: дис. ... канд. тех. наук: 02.00.13. М., 2017. 133 с.

состав рапсового масла в процессе переработки на катализаторе гидроочистки. Выбор сырья каталитической переработки – рапсового масла – обусловлен несколькими факторами. Во-первых, на территории Российской Федерации большое количество посевных площадей занимает именно рапс (ввиду своей климатической неприхотливости), что определяет возможность его переработки и получения больших объемов рапсового масла. Во-вторых, рапсовое масло не нашло широкого применения в пищевой промышленности и производится исключительно для экспорта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Переработка рапсового масла была осуществлена на каталитической установке CATACON с реактором проточного типа при температуре 375 °С, давлении 7 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, расход водорода составил 2×10⁻⁴ м³/ч.

В качестве катализатора процесса был использован комплексный катализатор гидроочистки (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики катализатора гидроочистки

Table 1. Hydrotreating catalyst characteristics

Характеристика	Значение
Номинальный размер частиц, мм	1,2×1,4
Состав	Со/Мо на активной окиси Al
Стехиометрическое количество серы, % масс.	11,0
Форма	Четырехлистник
Насыпная плотность, кг/м ³	37,0
Средняя длина, мм	1,2
Механическая прочность при раздавливании, фунт/мм	4,0
Потери на истирание, % масс.	2,0

Для полученного продукта переработки рапсового масла на катализаторе гидроочистки были определены состав и базовые свойства, такие как:

– кинематическая и динамическая вязкость, а также плотность при температуре 40 °С (определение проводилось на вискозиметре Штабингера в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 33-2016² и ISO 12185:1996³);

– молекулярная масса (определение проводилось автоматическим приборе КРИОН-1 в соответствии с методикой, представленной в руководстве по эксплуатации ТКЛШ 2.998.042 РЭ⁴);

– температура застывания (метод А) и температура помутнения (метод Б) (определение осуществлялось с использованием жидкостного низкотемпературного

криостата в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ 5066-2018⁵);

– компонентный состав (определение проводилось методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе «Хроматэк Кристалл 5000.2» с колонкой НР-1-MS (30 м; 0,25 мм; 0,25 мкм)).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сырья (рапсового масла) и продукта его переработки на катализаторе гидроочистки в соответствии с представленными в вышеуказанных документах методами исследования были определены физико-химические и низкотемпературные свойства (табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические свойства рапсового масла и продукта его каталитической переработки

Table 2. Physico-chemical parameters of feedstock and products of rapeseed oil catalytic processing

Свойство	Сырье	Продукт
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	32,95	13,77
Динамическая вязкость при 40 °С, мПа·с	29,78	11,72
Плотность при 40 °С, кг/м ³	904,0	851,4
Молекулярная масса, г/моль	743,9	333,0
Содержание серы, мг/кг	0	0
Температура помутнения, °С	-2	24
Температура застывания, °С	-15	0

Полученные данные показывают, что в результате переработки наблюдается снижение кинематической (на 58,2%) и динамической (на 60,6%) вязкости и молекулярной массы (на 55,2%), а также плотности продукта по сравнению с сырьем (на 5,8%). Кроме того, отсутствие серы в составе рапсового масла позволяет получать экологически чистый продукт, в котором сера также отсутствует.

Что касается результатов определения низкотемпературных свойств, можно видеть, что при переработке рапсового масла на катализаторе гидроочистки низкотемпературные свойства продукта ухудшаются, что обусловлено образованием длинноцепочечных n-алканов из жирных кислот рапсового масла, которые мутнеют и застывают при положительных температурах.

Наличие в продукте переработки рапсового масла углеводородов, в частности n-алканов, наглядно отражает результаты определения компонентного состава полученного продукта методом газовой хромато-масс-спектрометрии (табл. 3).

²ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. Введ. 01.07.2018. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200145229> (дата обращения: 15.09.2023).

³ISO 12185:1996. Crude petroleum and petroleum products. Determination of density. Oscillating U-tube method. Режим доступа: <https://www.standards.ru/document/3630660.aspx> (дата обращения: 15.09.2023).

⁴Руководство по эксплуатации ТКЛШ 2.998.042 РЭ. Рекомендации по измерению молекулярной массы нефти методом криоскопии в бензоле на установке КРИОН-1. Режим доступа: <https://cdn.termexlab.ru/files/c9a56e94/50bd/4281/8d68/b35f5373ac09.pdf> (дата обращения: 15.09.2023).

⁵ГОСТ 5066-2018. Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания. Введ. 01.07.2019. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200160608> (дата обращения: 15.09.2023).

Таблица 3. Компонентный состав продукта каталитической переработки

Table 3. Component composition of the catalytic processing product

Группа углеводородов	Содержание, % масс.
Н-алканы	43,33
Изоалканы	3,18
Алкены	5,38
Органические кислоты	32,37

Как можно видеть, большая доля в составе продукта переработки приходится на н-алканы, а также непрореагировавшие и частично прореагировавшие жирные кислоты, которые входят в состав рапсового масла. Кроме того, в продукте обнаружено небольшое содержание изоалканов и алкенов.

Более подробный состав, который демонстрирует длину цепи н-алканов, входящих в состав продукта каталитической переработки, представлен на рис. 1.

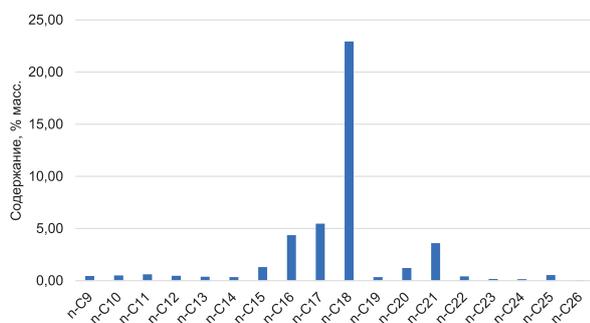


Рис. 1. Парафиновый профиль продукта каталитической переработки

Fig. 1. Paraffin profile of catalytic processing product

Из результатов, представленных на рис. 1, можно видеть, что н-алканы представлены преимущественно молекулами с длиной цепи C_9-C_{26} . Причем наибольшая доля приходится на н-алканы с длиной цепи C_{18} (22,94% масс.), что обусловлено составом рапсового масла (в составе рапсового масла преобладают олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты) с количеством атомов углерода в цепи 18 [14, 15].

Полученные результаты определения компонентного состава находят свое объяснение в реакциях, которым подвергаются жирные кислоты на катализаторах гидроочистки (рис. 2).

Так, согласно работам [16, 17], жирные кислоты, входящие в состав растительных масел, в том числе и рапсового масла, в процессе гидроочистки в первую

очередь гидрируются, а затем подвергаются реакциям термического разложения с образованием преимущественно одноосновных жирных кислот. Образовавшиеся одноосновные кислоты, в свою очередь, подвергаются реакциям декарбонизации, декарбоксилирования и гидродеоксигенации, в результате чего образуются длинноцепочечные н-алканы. Длинноцепочечные н-алканы вступают в реакции крекинга, в результате которых образуются н-алканы с меньшей длиной углеводородной цепи (см. рис. 1, 2). Кроме того, в составе полученного продукта также наблюдается наличие неидентифицированных соединений в количестве 15,74% масс.

Выход целевого продукта в результате каталитической переработки рапсового масла составил 98,2% об.

Ранее авторами были представлены результаты исследования синтеза биодизельного топлива из рапсового масла в процессе переэтерификации в присутствии щелочного катализатора [18], а также совместной переработки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла на цеолитном катализаторе [19, 20].

Было установлено, что выход целевого продукта в процессе синтеза биодизельного топлива составляет порядка 45–60% об., а выход целевого жидкого продукта процесса совместной переработки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла – порядка 70–90% об. Также было установлено, что выход целевого продукта при переработке смесей прямогонной дизельной фракции и рапсового масла на цеолитном катализаторе снижался при увеличении доли масла, вовлекаемого в переработку.

Кроме того, результаты определения свойств биодизельного топлива, полученного из рапсового масла, показали, что продукт реакции переэтерификации не пригоден для применения в чистом виде в климатических условиях Российской Федерации, особенно в зимний период, поскольку обладает неудовлетворительными физико-химическими и низкотемпературными свойствами. Биодизельное топливо возможно использовать в качестве смесового компонента товарных дизельных топлив. При этом оптимальная доля биодизельного топлива в смесях с дизельным топливом составляет 5–20% об. При этом важно отметить, что биодизельное топливо, как и продукт переработки рапсового масла на катализаторе гидроочистки, не содержит в своем составе серы и серосодержащих соединений и позволяет улучшить экологические свойства товарных топлив.

Переработка смесей прямогонной дизельной фракции и рапсового масла на цеолитном катализаторе позволяет получать продукты, соответствующие по своим свойствам требованиям для зимней и арктической марки дизельных топлив. Кроме того, вовлечение рапсового масла в переработку приводит к снижению массовой доли серы в продукте. Тем не менее совместная перера-

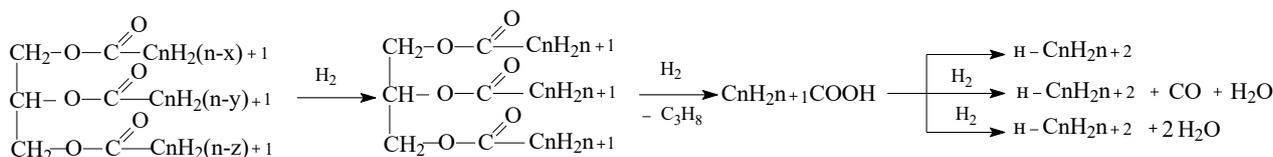


Рис. 2. Типовые реакции превращения жирных кислот в присутствии водорода

Fig. 2. Typical reactions for the fatty acids transformation in the presence of hydrogen

ботка на цеолитном катализаторе позволяет вовлечь лишь 10–20% об. рапсового масла без значительного снижения выхода целевых продуктов и ухудшения их свойств.

Таким образом, можно резюмировать, что из представленных технологий переработки рапсового масла с целью получения топливных компонентов наиболее перспективной является именно переработка масла на катализаторе гидроочистки. Данная технология обеспечивает наибольший выход целевого экологически чистого продукта при переработке рапсового масла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования была реализована переработка рапсового масла на классическом катализаторе гидроочистки при температуре 375 °С, давлении 7 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и расходе водорода 2×10⁻⁴ м³/ч.

Показано, что переработка рапсового масла на катализаторе гидроочистки позволяет получать угле-

водороды топливного ряда. Наибольшая доля в составе продукта переработки при этом приходится на n-алканы C₉-C₂₆. Также можно видеть, что в составе продукта существенная доля приходится на непрореагировавшие органические кислоты, что обуславливает необходимость подбора оптимальных параметров процесса с целью повышения конверсии сырья и выхода целевых продуктов процесса – углеводородов топливного ряда.

Помимо этого, определены свойства сырья и продукта каталитической переработки. Показано, что при каталитической переработке рапсового масла на катализаторе гидроочистки наблюдается значительное снижение вязкости, плотности, молекулярной массы и плотности, а также ухудшение низкотемпературных свойств продукта по сравнению с сырьем.

Установлено, что ухудшение низкотемпературных свойств продукта обусловлено образованием длинноцепочечных n-алканов из жирных кислот рапсового масла, которые мутнеют и застывают при положительных температурах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Вертакова Ю.В. Альтернативная энергетика. Развитие зеленой экономики в энергетике // Энергетическая безопасность: сб. науч. статей II Междунар. молодеж. конгр. (г. Курск, 28–29 ноября 2017 г.). Курск: Университетская книга, 2017. С. 24–26. EDN: YUZCFN.
2. Шпарова С.С. «Зеленая» экономика – процесс перехода мировых экономик к развитию социально-экономических зеленых ресурсов // Мировая экономика: проблемы безопасности. 2021. N 2. С. 81–84. EDN: MXXNLM.
3. Беренблум А.С., Подошколова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел и жиров // Катализ в промышленности. 2012. N 3. С. 84–91. EDN: NOLWUH.
4. Андреев О.С. Возобновляемые источники энергии и проблемы развития нетрадиционных источников энергии // Конкурентоспособность в глобальном мире: экономика, наука, технологии. 2023. N 2. С. 200–203. EDN: GUWSHK.
5. Бекулова С.Р. Возобновляемые источники энергии в условиях новой промышленной революции: мировой и отечественный опыт // Мир новой экономики. 2019. T. 13. N 4. С. 14–21. DOI: 10.26794/2220-6469-2019-13-4-14-21. EDN: OOMEKA.
6. Роков А.И., Иохимович Е.Д. Экономические аспекты разработки возобновляемых источников энергии // Стратегии бизнеса. 2020. T. 8. N. 2. С. 55–59. DOI: 10.17747/2311-7184-2020-2-55-59. EDN: FLOHOB.
7. Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Закономерности совместных превращений вакуумных газойлей с растительными маслами на цеолитных катализаторах крекинга // Нефтехимия. 2019. T. 59. N 4. С. 367–377. DOI: 10.1134/S0028242119040099. EDN: GWTKMU.
8. Sosnina D.V., Belozertzeva N.E., Altynov A.A., Bogdanov I.A., Kirgina M.V. Investigation of co-processing of the straight-run diesel fraction and sunflower oil over a zeolite catalyst of ZSM-5 type // Chemistry for Sustainable Development. 2022. Vol. 30, no. 4. P. 408–414. DOI: 10.15372/CSD2022398. EDN: JKGKHV.
9. Мамедова Т.А., Андрищенко Н.К., Лятифова Т.С., Аскерова Э.Н., Теюбов Х.Ш., Кесемени Х.Г. Получение бензинов каталитического крекинга переработкой смеси нефтяного и растительного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. N 11. С. 15–18. EDN: PWLDXF.
10. Dada T.K., Vuppaladiyam A., Duan A.X., Kumar R., Antunes E. Probing the effect of Cu-SrO loading on catalyst supports (ZSM-5, Y-zeolite, activated carbon, Al₂O₃, and ZrO₂) for aromatics production during catalytic co-pyrolysis of biomass and waste cooking oil // Bioresource Technology. 2022. Vol. 360. P. 127515. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127515.
11. Li C., Ma J., Xiao Z., Stanton H., Liu R., Zuo S., et al. Catalytic cracking of Swida wilsoniana oil for hydrocarbon biofuel over Cu-modified ZSM-5 zeolite // Fuel. 2018. Vol. 218. P. 59–66. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.026.
12. Zhao X., Wei L., Julson J., Qiao Q., Dubey A., Anderson G. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel // New Biotechnology. 2015. Vol. 32, no. 2. P. 300–312. DOI: 10.1016/j.nbt.2015.01.004.
13. Smirnov A., Wang W., Kikhtyanin O., Xiao L., Wu W., Kubička D. Hydroconversion of sunflower oil to fatty alcohols and hydrocarbons using CuZn and CuZn-HBEA-based catalysts // Catalysis Today. 2023. Vol. 424. P. 113841. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.07.009.
14. Остриков А.Н., Горбатова А.В., Копылов М.В., Аникин А.А. Показатели качества рапсового масла холодного отжима // Пищевая промышленность. 2017. N 9. С. 52–55. EDN: ZGWTAR.
15. Остриков А.Н., Горбатова А.В., Аникин А.А., Копылов М.В. Анализ жирнокислотного состава рапсового масла // Масложировая промышленность. 2016. N 6. С. 18–21. EDN: XFWDBP.
16. Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N. Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C₂-C₄ olefin production and model reaction studies // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996. Vol. 35, no. 10. P. 3332–3346. DOI: 10.1021/ie950740u.
17. Li Z., Wang W., Liu X., Qi S., Lan D., Wang Y. Effect of different degumming on the retention of bioactive com-

ponents, acylglycerol and phospholipid composition of rapeseed oil // *Process Biochemistry*. 2023. Vol. 133. P. 190–199. DOI: 10.1016/j.procbio.2023.08.019.

18. Белозерцева Н.Е., Торчакова О.М., Богданов И.А., Киргина М.В. Исследование целесообразности использования биодизельных топлив в качестве смешанного компонента товарных дизельных топлив // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. N 1. С. 130–140. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-1-130-140. EDN: WJTELR.

19. Соснина Д.В., Богданов И.А., Алтынов А.А. Получение компонентов моторных топлив переработкой смеси дизельная фракция/рапсовое масло на цеолите // *Химия*

и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Междунар. науч.-практ. Конф. студентов и молодых ученых им. выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящ. 85-летию со дня рождения проф. А.В. Кравцова. (г. Томск, 15–19 мая 2023 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2023. Т. 2. С. 118–119. EDN: MSZBSS.

20. Соснина Д.В., Алтынов А.А., Киргина М.В., Богданов И.А. Получение компонентов моторных топлив каталитической переработкой смесей прямогонной дизельной фракции и рапсового масла // *Ползуновский вестник*. 2023. N. 4. С. 237–243. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.030. EDN: NJFSDQ.

REFERENCES

1. Vertakova Yu.V. Alternative energy. Development of a green economy in the energy sector. In: *Energeticheskaya bezopasnost': sb. nauch. statei II Mezhdunar. molodezh. kongr. = Energy security: Proc. of the 2nd International Youth Congress*. 28–29 November 2017, Kursk. Kursk: Universitetskaya kniga; 2017, p. 24–26. (In Russian). EDN: YUZCFN.

2. Sharova S.S. The “green” economy is the process of transition of world economies to the development of socio-economic green resources the “green” economy is the process of transition of world economies to the development of socio-economic green resources. *Mirovaya ekonomika: problema bezopasnosti = World Economy: Security Problems*. 2021;2:81–84. (In Russian). EDN: MXXNLM.

3. Berenblyum A.S., Podoplelova T.A., Shamsiev R.S., Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Flid V.R. Catalytic chemistry of preparation of hydrocarbon fuels from vegetable oils and fats. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry*. 2012;3:84–91. (In Russian). EDN: NOLWUH.

4. Andreev O.S. Erneuerbare energiequellen und probleme der entwicklung von nicht-konventionellen energiequellen. *Konkurentospoosbnost' v global'nom mire: ekonomika, nauka, tekhnologii = Competitiveness in the global world: economics, science, technology*. 2023;2:200–203. (In Russian). EDN: GUWSHK.

5. Bekulova S.R. Renewable energy sources in the new industrial revolution: world and domestic experience. *Mir novoi ekonomiki = The world of new economy*. 2019;13(4):14–21. (In Russian). DOI: 10.26794/2220-6469-2019-13-4-14-21. EDN: OOMEKA.

6. Rokov A., Lokhimovich E. Economic aspects of developing renewable energy sources. *Strategii biznesa = Business Strategies*. 2020;8(2):55–59. (In Russian). DOI: 10.17747/2311-7184-2020-2-55-59. EDN: FLOHOB.

7. Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Doronin V.P. Key features of cotransformation of vacuum gas oils and vegetable oils on dual-zeolite cracking catalysts. *Neftekhimiya*. 2019. T. 59. N 4. S. 367–377. (In Russian). DOI: 10.1134/S0028242119040099. EDN: GWTKMU.

8. Sosnina D.V., Belozertseva N.E., Altynov A.A., Bogdanov I.A., Kirgina M.V. Investigation of co-processing of the straight-run diesel fraction and sunflower oil over a zeolite catalyst of ZSM-5 type. *Chemistry for Sustainable Development*. 2022;30(4):408–414. DOI: 10.15372/CSD2022398. EDN: JKGKHV.

9. Mamedova T.A., Andrushenko N.K., Lyatifova T.S., Askerova E.N., Teyubov Kh.Sh., Kesemenli Kh.G. Production of catalytic cracking gasoline by processing the mixture of

petroleum and vegetable raw material. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt*. 2012;11:15–18. (In Russian). EDN: PWLDFX.

10. Dada T.K., Vuppaladiyam A., Duan A.X., Kumar R., Antunes E. Probing the effect of Cu-SrO loading on catalyst supports (ZSM-5, Y-zeolite, activated carbon, Al₂O₃, and ZrO₂) for aromatics production during catalytic co-pyrolysis of biomass and waste cooking oil. *Bioresource Technology*. 2022;360:127515. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127515.

11. Li C., Ma J., Xiao Z., Stanton H., Liu R., Zuo S., et al. Catalytic cracking of Swida wilsoniana oil for hydrocarbon biofuel over Cu-modified ZSM-5 zeolite. *Fuel*. 2018;218:59–66. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.026.

12. Zhao X., Wei L., Julson J., Qiao Q., Dubey A., Anderson G. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. *New Biotechnology*. 2015;32(2):300–312. DOI: 10.1016/j.nbt.2015.01.004.

13. Smirnov A., Wang W., Kikhtyanin O., Xiao L., Wu W., Kubička D. Hydroconversion of sunflower oil to fatty alcohols and hydrocarbons using CuZn and CuZn-HBEA-based catalysts. *Catalysis Today*. 2023;424:113841. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.07.009.

14. Ostrikov A.N., Gorbatova A.V., Kopylov M.V., Anikin A.A. Quality parameters of rapeseed cold pressed oil. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 2017;9:52–55. (In Russian). EDN: ZGWTAR.

15. Ostrikov A.N., Gorbatova A.V., Anikin A.A., Kopylov M.V. Analysis of fatty acid composition of rapeseed oil. *Maslozhirovaya promyshlennost'*. 2016;6:18–21. (In Russian). EDN: XFWDBP.

16. Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N. Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C₂-C₄ olefin production and model reaction studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1996;35(10):3332–3346. DOI: 10.1021/ie950740u.

17. Li Z., Wang W., Liu X., Qi S., Lan D., Wang Y. Effect of different degumming on the retention of bioactive components, acylglycerol and phospholipid composition of rapeseed oil. *Process Biochemistry*. 2023;133:190–199. DOI: 10.1016/j.procbio.2023.08.019.

18. Belozertseva N.E., Torchakova O.M., Bogdanov I.A., Kirgina M.V. Feasibility study of using biodiesel fuels as a blendstock of commercial diesel fuels. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(1):130–140. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-1-130-140. EDN: WJTELR.

19. Sosnina D.V., Bogdanov I.A., Altynov A.A. Fuel components production by processing of diesel fraction and rapeseed oil blends on zeolite catalyst. In: *Khimiya i khimi-cheskaya tekhnologiya v XXI veke: materialy XXIV Mezhdunar. nauch.-prakt. Konf. studentov i molodykh uchenykh im. vydayushchikhsya khimikov L.P. Kuleva i N.M. Kizhnera, posvyashch. 85-letiyu so dnya rozhdeniya prof. A.V. Kravtsova = Chemistry and chemical technology in the 21st century: Proc. of the 24th International Scientific and Practical Conference of Students and Young*

Scientists named after outstanding chemists L.P. Kulev and N.M. Kizhner, dedicated to 85 anniversary of prof. A.V. Kraftsov. 15–19 May 2023, Tomsk. Tomsk: National Research Tomsk Polytechnic University; 2023, vol. 2, p. 118-119. (In Russian). EDN: MSZBSS.

20. Sosnina D.V., Altynov A.A., Kirgina M.V., Bogdanov I.A. Production components of fuels by catalytic processing of diesel fraction and rapeseed oil blends. *Polzunovskii vestnik.* 2023;4:237-243. (In Russian). DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.04.030. EDN: NJFSDQ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Соснина Дарья Вячеславовна,
аспирант, инженер,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
Российская Федерация,
dvs66@tpu.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7686-4742>

Алтынов Андрей Андреевич,
инженер,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
Российская Федерация,
altynov_andrey@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7216-1773>

Кокорина Юлия Станиславовна,
студент,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
Российская Федерация,
ysk14@tpu.ru
<https://orcid.org/0009-0004-9503-6694>

Киргина Мария Владимировна,
к.т.н., доцент,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
Российская Федерация,
mkirgina@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7407-8845>

Богданов Илья Александрович,
ассистент,
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
Российская Федерация,
✉ iab12@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2327-5395>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Daria V. Sosnina,
Postgraduate Student, Engineer,
National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Ave., Tomsk, 634050,
Russian Federation,
dvs66@tpu.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7686-4742>

Andrey A. Altynov,
Engineer,
National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Ave., Tomsk, 634050,
Russian Federation,
altynov_andrey@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7216-1773>

Yulia S. Kokorina,
Student,
National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Ave., Tomsk, 634050,
Russian Federation,
ysk14@tpu.ru
<https://orcid.org/0009-0004-9503-6694>

Maria V. Kirgina,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Ave., Tomsk, 634050,
Russian Federation,
mkirgina@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7407-8845>

Ilya A. Bogdanov,
Assistant,
National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Ave., Tomsk, 634050,
Russian Federation,
✉ iab12@tpu.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2327-5395>

Вклад авторов

Д.В. Соснина – проведение экспериментов, обработка полученных данных, написание текста статьи.
А.А. Алтынов – разработка концепции исследования, развитие методологии, проведение экспериментов.
Ю.С. Кокорина – проведение экспериментов, обработка полученных данных.
М.В. Киргина, И.А. Богданов – разработка концепции исследования, развитие методологии, написание текста статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.10.2023.
Одобрена после рецензирования 11.12.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Contribution of the authors

Daria V. Sosnina – conducting experiments, data obtained processing, writing the text of the manuscript.
Andrey A. Altynov – research concept development, methodology development, conducting experiments.
Yulia S. Kokorina – conducting experiments, obtained data processing.
Maria V. Kirgina, Ilya A. Bogdanov – research concept development, methodology development, writing the text of the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 30.10.2023.
Approved after reviewing 11.12.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
УДК 66.061.35+547-38
EDN: ODGSBO
DOI: 10.21285/achb.907



Глубокие эвтектические растворители на основе глицерина как селективные экстрагенты для извлечения ароматических углеводородов и нефтяных кислот из модельного топлива

С.А. Нифтулаева, Е.В. Мамедова, И.Г. Мамедов✉

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация. Целью проведенного исследования являлось извлечение различных типов углеводородов из модельного топлива при помощи глубоких эвтектических растворителей на основе глицерина. Данные растворители синтезировали путем смешивания глицерина в качестве донора водородной связи и хлорида аммония или ацетата триэтиламмония [ТЭА]⁺[AcO]⁻ в качестве акцептора водородной связи при комнатной температуре в объемном соотношении 1:6. В качестве компонентов модельного топлива была выбрана смесь *n*-декана и *n*-гексадекана. Для экстракции смесей бензола, этилбензола (5%), *p*-, *m*-, *o*-крезола, флуоренона (3,5%) и нефтяных кислот (25%) указанные глубокие эвтектические растворители применяли при комнатной температуре, а также при температуре 60 °С при атмосферном давлении. Эффективность экстракции оценивали с помощью ¹H-спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Результаты показали, что *p*-, *m*- и *o*-крезолы полностью извлекаются из модельного топлива при использовании исследованных глубоких эвтектических растворителей в одну стадию. Установлено, что наибольшей эффективностью извлечения обладает глубокий эвтектический растворитель на основе глицерина и ацетата триэтиламмония. Степень извлечения для бензола, этилбензола и флуоренона при комнатной температуре достигается за 3 часа перемешивания (75, 25 и 53% соответственно). Следует отметить, что *m*- и *o*-крезолы полностью извлекались за 1 час в одну стадию с помощью глубокого эвтектического растворителя на основе ацетата триэтиламмония, а полное извлечение ароматических кислот из смеси нефтяных кислот в модельном топливе удалось с помощью глубокого эвтектического растворителя, полученного смешиванием хлорида аммония и глицерина.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, доноры и акцепторы водородной связи, жидкостно-жидкостная экстракция, ядерный магнитный резонанс

Для цитирования: Нифтуллаева С.А., Мамедова Е.В., Мамедов И.Г. Глубокие эвтектические растворители на основе глицерина как селективные экстрагенты для извлечения ароматических углеводородов и нефтяных кислот из модельного топлива // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 129–134. DOI: 10.21285/achb.907. EDN: ODGSBO.

CHEMICAL TECHNOLOGY

Original article

Deep eutectic solvents based on glycerol as selective extractants for the recovery of aromatic hydrocarbons and petroleum acids from model fuel

Sayad A. Niftullayeva, Yegana V. Mamedova, Ibrahim G. Mamedov✉

Baku State University, Baku, Azerbaijan Republic

Abstract. The study set out to extract various types of hydrocarbons from model fuels using deep eutectic solvents based on glycerol. These solvents were synthesised by mixing glycerol as acting as a hydrogen bond donor with ammonium chloride or triethylammonium acetate [tea]⁺[AcO]⁻ acting as a hydrogen bond acceptor at room temperature in a volume ratio of 1:6. A mixture of *n*-decane and *n*-hexadecane was selected as components of the model fuel. For the extraction of mixtures of benzene, ethylbenzene (5%), *p*-, *m*-, *o*-cresol, fluorenone (3.5%) and petroleum acids (25%), these deep

© Нифтулаева С.А., Мамедова Е.В., Мамедов И.Г., 2024

eutectic solvents were used at room temperature, as well as at a temperature of 60 °C, and at atmospheric pressure. Extraction efficiency was evaluated by ¹NMR spectroscopy. The results demonstrated the complete single-stage extraction of *p*-, *m*- and *o*-cresols from the model fuel using the studied deep eutectic solvents. A deep eutectic solvent based on glycerol and triethylammonium acetate was found to have the highest extraction efficiency. The recovery rates for benzene, ethylbenzene, and fluorenone at room temperature are achieved in 3 hours of stirring (75, 25, and 53%, respectively). *m*- and *o*-cresols were fully recovered in 1 hour in a single step using a deep eutectic solvent based on triethylammonium acetate, while complete extraction of aromatic acids from a mixture of petroleum acids in model fuel was achieved using a deep eutectic solvent obtained by mixing ammonium chloride and glycerol.

Keywords: deep eutectic solvents, hydrogen bond donors and acceptors, liquid-liquid extraction, nuclear magnetic resonance

For citation: Niftullayeva S.A., Mamedova Y.V., Mamedov I.G. Deep eutectic solvents based on glycerol as selective extractants for the recovery of aromatic hydrocarbons and petroleum acids from model fuel. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):129-134. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.907. EDN: ODGSBO.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в составе дизельного топлива содержатся различные виды углеводов. При использовании такого топлива в моторных двигателях в атмосферу выбрасывается большое количество токсичных газов [1]. По этой причине к содержанию ароматических и других гетероатомных соединений в топливе применяются специальные мировые нормы¹. Для снижения содержания этих соединений до установленных норм используют процесс гидроочистки, но указанный процесс имеет много недостатков (использование дорогостоящего катализатора, расход большого количества водорода, высокое давление, температура и др.). В то же время было установлено, что обессеривание, деароматизация, окислительное обессеривание и экстракция растворителями или ионными жидкостями позволяют получить топливо более высокого качества без дорогостоящих вложений, которые требуются для гидроочистки [2].

В процессе жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) ароматических соединений наибольшее распространение получили *N*-формилморфолин, сульфолан, диметилсульфоксид и гликоли. Однако эти растворители имеют различную природу, способность к извлечению и эффективность экстракции (например, *N*-формилморфолин работает при температуре и давлении, отличных от температуры окружающей среды), что ограничивает их применение в данном направлении [3–6]. С учетом этого были созданы растворители нового поколения, называемые ионными жидкостями, которые используются в качестве экстрагентов для удаления вышеуказанных соединений. Такие типы растворителей требуют меньшего потребления энергии, более низкой вязкости, более высокой термической стабильности и меньшего количества стадий процесса [7–9]. В то же время литературные данные о некоторых ионных жидкостях показали, что они являются токсичными веществами [10, 11].

Таким образом, необходимо найти альтернативные и более «зеленые» растворители для использования в процессах экстракции, органического синтеза, электрохимии и т.д. Глубокие эвтектические растворители (DES) являются аналогами ионных жидкостей и обладают схожими с ними свойствами. Они состоят из двух или более компонентов, имеют более низкие температуры плавления, чем каждый из компонентов в отдельности. Готовить DES проще, чем

ионные жидкости. Эти растворители недорогие, биоразлагаемые и нетоксичные [12–14].

В последние годы авторы некоторых исследований применяли различные DES (бромид метилтрифенилфосфония, бромид тетрабутилфосфония, бромид тетрапропиламмония, хлорид холина) для разделения ароматических углеводов от алифатических. DES на основе холина хлорида показал хорошие результаты для бензола, толуола, *p*-ксилола и этилбензола [15–19].

В ходе проведенной работы для экстракции ароматических углеводов и нефтяных кислот получены новые типы DES на основе глицерина в качестве донора водородной связи, хлорида аммония или ацетата триэтиламмония [ТЭА]⁺[AcO]⁻ в качестве акцептора водородной связи. Для экстракции применяли смеси бензола, этилбензола (5%), *p*-, *m*-, *o*-крезола, флуоренона (3,5%) и нефтяных кислот (25%) в модельном топливе. Одностадийную ЖЖЭ проводили при комнатной температуре и 60 °C. Эффективность разделения исследована методами ядерного магнитного резонанса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применялись бензол, этилбензол, *p*-, *m*-, *o*-крезолы, флуоренон, нефтяная кислота, *n*-декан, *n*-гексадекан, глицерин, хлорид аммония фирм Sigma-Aldrich (США) и Merck (Германия). Чистота реагентов составляла выше 99%, и они использовались в том виде, в котором были получены. Ацетат триэтиламина получали путем смешивания триэтиламина с уксусной кислотой.

Для синтеза DES1 глицерин и хлорид аммония смешивали в объемном соотношении 1:6 в ампуле с завинчивающейся крышкой при комнатной температуре до образования прозрачной гомогенной жидкости. По аналогичной методике готовили DES2 на основе глицерина и ацетата триэтиламмония.

К смеси *n*-декана и *n*-гексадекана добавляли бензол, этилбензол (5%), *p*-, *m*-, *o*-крезолы, флуоренон (3,5%) и нефтяные кислоты (25%). Процесс жидкостно-жидкостной хроматографии осуществляли при мольном соотношении DES к модельному топливу 1:1. Каждый эксперимент проводили в течение 1, 3 и 5 ч при комнатной температуре и температуре 60 °C.

ЯМР-эксперименты проводили на FT-спектрометре Bruker Avance 300 (США) с магнитом UltraShield™

¹Lattanzio R.K., McCarthy J.E. Tier 3 motor vehicle emission and fuel standards: CRS report. 2014. 14 p. Режим доступа: <https://nationalaglawcenter.org/wp-content/uploads/assets/crs/R43497.pdf> (дата обращения: 29.03.2023).

(300,130 МГц для ^1H и 75,468 МГц для ^{13}C) с блоком регулирования температуры BVT 3200 в 5-миллиметровых ампулах для образцов и с использованием программного обеспечения Bruker Standard (TopSpin 3.1). Химические сдвиги ^1H и ^{13}C отнесены к внутреннему тетраметилсилану. CDCl_3 марки ЯМР использовали для анализа топливных смесей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физические свойства глубоких эвтектических растворителей. Физические свойства DES играют важную роль в процессе ЖЖЭ. На основании анализа литературных данных можно сказать, что DES обладают высокой вязкостью и плотностью при комнатной температуре. С повышением температуры эти свойства линейно уменьшаются. Физические свойства (плотность и вязкость) DES1 и DES2 представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства глубоких эвтектических растворителей 1 и 2

Тип растворителя	Плотность при 20 °С, г/см ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Вязкость при 40 °С, мм ² /с
DES1	1,2307	97,384	32,647
DES2	1,1949	120,812	36,780

Из табл. 1 видно, что оба DES имеют более высокую вязкость при 20 °С, чем при 40 °С. Плотность и вязкость зависят от отдельных компонентов DES, из которых они изготовлены [20].

Эксперименты по жидкостно-жидкостной экстракции. В данной работе DES1 и DES2 использовали для извлечения ароматических соединений и нефтяных кислот из модельного дизельного топлива в различных условиях проведения экспериментов (табл. 2–5). Во всех экспериментах объемное соотношение DES к модельному топливу выбиралось равным 1:1.

Таблица 2. Экстракция ароматических углеводородов с глубоким эвтектическим растворителем 1 при комнатной температуре

Table 2. Aromatic hydrocarbons extraction by the deep eutectic solvent 1 at room temperature

DES1 [NH_4Cl (1) : глицерин (6)]			
Содержание ароматических соединений	DES:топливо (объемное соотношение)	Время смешивания, ч	Эффективность разделения, %
Бензол (5%)	1:1	1	24
Бензол (5%)	1:1	3	32
Бензол (5%)	1:1	5	26
Этилбензол (5%)	1:1	1	40
Этилбензол (5%)	1:1	3	51
Этилбензол (5%)	1:1	5	38
Флуоренон (3,5%)	1:1	1	26
Флуоренон (3,5%)	1:1	3	32
Флуоренон (3,5%)	1:1	5	31
<i>p</i> -Крезол (3,5%)	1:1	1	98
<i>m</i> -Крезол (3,5%)	1:1	1	97
<i>o</i> -Крезол (3,5%)	1:1	1	98

Таблица 3. Экстракция ароматических углеводородов с глубоким эвтектическим растворителем 1 при температуре 60 °С

Table 3. Aromatic hydrocarbons extraction by the deep eutectic solvent 1 at 60 °С

DES1 [NH_4Cl (1) : глицерин (6)]			
Содержание ароматических соединений	DES:топливо (объемное соотношение)	Время смешивания, ч	Эффективность разделения, %
Бензол (5%)	1:1	1	25
Бензол (5%)	1:1	3	28
Бензол (5%)	1:1	5	24
Этилбензол (5%)	1:1	1	23
Этилбензол (5%)	1:1	3	31
Этилбензол (5%)	1:1	5	19
Флуоренон (3,5%)	1:1	1	21
Флуоренон (3,5%)	1:1	3	19
Флуоренон (3,5%)	1:1	5	14

Таблица 4. Экстракция ароматических углеводородов с глубоким эвтектическим растворителем 2 при комнатной температуре

Table 4. Aromatic hydrocarbons extraction by the deep eutectic solvent 2 at room temperature

DES2 [ацетат триэтиламмония (1) : глицерин (6)]			
Содержание ароматических соединений	DES:топливо (объемное соотношение)	Время смешивания, ч	Эффективность разделения, %
Бензол (5%)	1:1	1	68
Бензол (5%)	1:1	3	75
Бензол (5%)	1:1	5	56
Этилбензол (5%)	1:1	1	14
Этилбензол (5%)	1:1	3	25
Этилбензол (5%)	1:1	5	19
Флуоренон (3,5%)	1:1	1	40
Флуоренон (3,5%)	1:1	3	53
Флуоренон (3,5%)	1:1	5	38
<i>p</i> -Крезол (3,5%)	1:1	1	91
<i>m</i> -Крезол (3,5%)	1:1	1	100
<i>o</i> -Крезол (3,5%)	1:1	1	100

Таблица 5. Экстракция ароматических углеводородов с глубоким эвтектическим растворителем 2 при температуре 60 °С

Table 5. Aromatic hydrocarbons extraction by the deep eutectic solvent 2 at 60 °С

DES2 [ацетат триэтиламмония (1) : глицерин (6)]			
Содержание ароматических соединений	DES:топливо (объемное соотношение)	Время смешивания, ч	Эффективность разделения, %
Бензол (5%)	1:1	1	72
Бензол (5%)	1:1	3	67
Бензол (5%)	1:1	5	54
Этилбензол (5%)	1:1	1	12
Этилбензол (5%)	1:1	3	16
Этилбензол (5%)	1:1	5	14
<i>p</i> -Крезол (3,5%)	1:1	1	78
Флуоренон (3,5%)	1:1	1	20
Флуоренон (3,5%)	1:1	3	21
Флуоренон (3,5%)	1:1	5	18

Сначала DES1, полученный смешиванием хлорида аммония и глицерина в объемном соотношении 1:6, был проверен на извлечение бензола, этилбензола, *p*-, *m*-, *o*-крезола, флуоренона и нефтяных кислот из их индивидуальных образцов модельного топлива. Как видно из табл. 2, бензол, этилбензол и флуоренон показали оптимальную эффективность (32, 51 и 32%) за 3 ч перемешивания при комнатной температуре (потом происходит обратный процесс). Вместе с тем *p*-, *m*-, *o*-крезолы очень эффективно (98, 97 и 98%) извлекались за 1 ч.

Как видно из табл. 3, время смешения для экстракции бензола, этилбензола и флуоренона при температуре 60 °С было таким же, как и при комнатной температуре. По результатам анализа ¹H ЯМР можно сказать, что повышение температуры негативно влияет на процесс экстракции.

Применение DES2 на основе глицерина и ацетат триэтиламмония показало лучшие результаты, чем использование DES1.

Максимальная экстракция для бензола, этилбензола и флуоренона при комнатной температуре достигается за 3 ч перемешивания (75, 25 и 53% соответственно). *m*- и *o*-крезолы полностью извлекались за 1 ч в одну стадию. Значительное количество *p*-крезола (91%) также было селективно экстрагировано с помощью DES2 за 3 ч перемешивания (см. табл. 4).

Как видно из табл. 5, более высокое извлечение (72%) для бензола было достигнуто за 1 ч при температуре 60 °С. В то же время повышение температуры до 60 °С отрицательно сказывалось на извлечении этилбензола и флуоренона. Полученные с применением DES2 результаты показали лучшую эффективность разделения экстракции при комнатной температуре, чем при 60 °С.

Как известно, бензол вместе с толуолом, этилбензолом и изомерами ксилола был обнаружен в сырой нефти и бензине. Из-за канцерогенных и токсических свойств данных веществ в последние годы количество бензола в бензине снизилось до 1% объема в Европе и Северной Америке. Несмотря на это, установлено, что в некоторых странах бензин содержит до 30% бензола. В некоторых источниках сообщается, что бензол может являться причиной острого миелоидного лейкоза, множественной миеломы и хронического лимфолейкоза в организме человека [21–23].

В ходе проведенного исследования мы получили некоторые результаты, свидетельствующие о снижении процентного содержания бензола и этилбензола в образцах модельного топлива. Более высокий результат для бензола был получен через 3 ч при комнатной температуре с использованием DES2.

В то же время мы исследовали извлечение нефтяных кислот (25%) из модельного топлива при комнатной

температуре и при температуре 60 °С с помощью DES1 и DES2 при перемешивании в течении от 1 до 5 ч. Из результатов ¹H ЯМР-анализа видно, что процент экстракции нефтяных кислот ниже, чем ароматических кислот. В отличие от нефтяных кислот ароматические кислоты полностью извлекались с DES1 за 1 ч при комнатной температуре в одну стадию.

Регенерация глубоких эвтектических растворителей. Восстановление и повторное использование DES важно не только с экономической точки зрения, но и в связи с тем, что их называют важными «зелеными» растворителями. Для очистки DES использовали диэтиловый эфир. DES и диэтиловый эфир брали в объемных соотношениях 1:1. Процесс регенерации проводили в течение 3 ч при перемешивании магнитной мешалкой. Данные ¹H ЯМР-анализа показали, что восстановленные DES могут быть повторно использованы для эффективного извлечения ароматических углеводородов и нефтяных кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования изучено два новых глубоких эвтектических растворителя (DES1 и DES2) на основе глицерина в качестве донора водородной связи и хлорида аммония (или триэтиламмоний ацетата) в качестве акцептора водородной связи в процессе ЖЖЭ для выделения бензола, этилбензола (5%), *p*-, *m*-, *o*-крезолов и флуоренона (3,5%), нефтяных кислот (25%) из модельного топлива.

Более высокое извлечение (100%) *m*-крезола и *p*-крезола было обнаружено при использовании DES2 в течение 1 ч при комнатной температуре. Также высокое извлечение (75 и 53%) бензола и флуоренона было получено с использованием DES2 за 3 ч при комнатной температуре.

В то же время нам удалось добиться полного извлечения ароматических кислот из смеси нефтяных кислот модельного топлива с помощью DES1 при комнатной температуре.

На основании полученных данных можно отметить, что повышение температуры в основном негативно влияет на процесс извлечения ароматических углеводородов и нефтяных кислот. Возможно, это связано с разрушением водородной связи при разделении. Как известно, принцип ЖЖЭ в присутствии DES связан с образованием водородной связи с разделяемыми соединениями.

Исследованные DES можно назвать экономичными в связи с тем, что глицерин является отходом производства биодизеля, а хлорид аммония и ацетат триэтиламмония – легкодоступные и экологически чистые продукты химической промышленности.

REFERENCES

1. Stanislaus A., Cooper B.H. Aromatic hydrogenation catalysis: a review. *Catalysis Reviews*. 1994;36(1):75-123. DOI: 10.1080/01614949408013921.
2. Sharma M., Sharma P., Kim J.N. Solvent extraction of aromatic components from petroleum derived fuels: a perspective review. *RSC Advances*. 2013;3(26):10103-10126. DOI: 10.1039/C3RA00145H.
3. Adžamić T., Sertiæ-Bionda K., Zoretić Z. Desulfurization of FCC gasoline by extraction with sulfolane and furfural. *Nafta*. 2009;60(9):485-490.
4. Shen H., Shen B., Ling H. Desulfurization of fluid catalytic cracking gasoline by extractive distillation coupled with hydrodesulfurization of heavy fraction. *Energy & Fuels*. 2013;27(9):5153-5160. DOI: 10.1021/ef401075x.
5. Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of

liquid fuel at ambient conditions. *Fuel*. 2014;137:36-40. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.07.096.

6. Hadj-Kali M.K., Salleh Z., Ali E., Khan R., Hashim M.A. Separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons using deep eutectic solvents: a critical review. *Fluid Phase Equilibria*. 2017;448:152-167. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.05.011.

7. Meindersma G.W., Hansmeier A.R., de Haan A.B. Ionic liquids for aromatics extraction. Present status and future outlook. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010;49(16):7530-7540. DOI: 10.1021/ie100703p.

8. Navarro P., de Dios-García I., Larriba M., Delgado-Mellado N., Ayuso M., Moreno D., et al. Dearomatization of pyrolysis gasoline by extractive distillation with 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide. *Fuel Processing Technology*. 2019;195:106156. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106156.

9. Fang W., Shao D., Lu X., Guo Y., Xu L. Extraction of aromatics from hydrocarbon fuels using *N*-alkyl piperazinium-based ionic liquids. *Energy & Fuels*. 2012;26(4):2154-2160. DOI: 10.1021/ef201955n.

10. Romero A., Santos A., Tojo J., Rodríguez A.J. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(1):268-273. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.079.

11. Pham T.P.T., Cho C.-W., Yun Y.-S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water Research*. 2010;44(2):352-372. DOI: 10.1016/j.watres.2009.09.030.

12. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*. 2014;114(21):11060-11082. DOI: 10.1021/cr300162p.

13. Tang B., Zhang H., Row K.H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. *Journal of Separation Science*. 2015;38(6):1053-1064. DOI: 10.1002/jssc.201401347.

14. Kudlak B., Owczarek K., Namieśnik J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents – a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015;22:11975-11992. DOI: 10.1007/s11356-015-4794-y.

15. Larriba M., Ayuso M., Navarro P., Delgado-Mellado N., Gonzalez-Miquel M., Garcia J., et al. Choline chloride-based deep eutectic solvents in the dearomatization of gasolines. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(1):1039-1047. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03362.

16. Warrag S.E.E., Darwish A.S., Abuhatab F.O.S., Adeyemi I.A., Kroon M.C., AlNashef I.M. Combined extractive dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: a parametric study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59(25):11723-11733. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c01360.

17. Lemaoui T., Benguerba Y., Darwish A.S., Hatab F.A., Warrag S.E.E., Kroon M.C., et al. Simultaneous dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of diesel fuels using acidic deep eutectic solvents as extractive agents: a parametric study. *Separation and Purification Technology*. 2021;256:117861. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117861.

18. Naik P.K., Dehury P., Paul S., Banerjee T. Evaluation of deep eutectic solvent for the selective extraction of toluene and quinoline at $T = 308.15$ K and $p = 1$ bar. *Fluid Phase Equilibria*. 2016;423:146-155. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.04.018.

19. Kareem M.A., Mjalli F.S., Hashim M.A., Hadj-Kali M.K.O., Bagh F.S.G., AlNashef I.M. Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha. *Fluid Phase Equilibria*. 2012;333:47-54. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.07.020.

20. El Achkar T., Greige-Gerges H., Fourmentin S. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021;19:3397-3408. DOI: 10.1007/s10311-021-01225-8.

21. Stenehjem J.S., Kjærheim K., Bråtveit M., Samuelsen S.O., Barone-Adesi F., Rothman N., et al. Benzene exposure and risk of lymphohematopoietic cancers in 25000 offshore oil industry workers. *British Journal of Cancer*. 2015;112(9):1603-1612. DOI: 10.1038/bjc.2015.108.

22. Verma D.K., des Tombe K. Benzene in gasoline and crude oil: occupational and environmental implications. *AIHA Journal*. 2002;63(2):225-230. DOI: 10.1080/15428110208984708.

23. Rada E.C., Raboni M., Torretta V., Copelli S., Ragazzi M., Caruson P., Istrate I.A. Removal of benzene from oil refinery wastewater treatment plant exhausted gases with a multi-stage biofiltration pilot plant. *Revista de Chimie*. 2014;65(1):68-70.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нифтуллаева Саяд Аловсат кызы,

докторант PhD,
Бакинский государственный университет,
Az-1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23,
Республика Азербайджан,
niftullayevasayad@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0002-6420-7361>

Мамедова Егана Вагиф кызы,

PhD преподаватель,
Бакинский государственный университет,
Az-1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23,
Республика Азербайджан,
mamedova_yegane75@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0003-9612-7670>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sayad A. Niftullayeva,

PhD, Doctoral Student,
Baku State University,
23, Khalilov St., Baku, Az1148,
Republic of Azerbaijan,
niftullayevasayad@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0002-6420-7361>

Yegana V. Mamedova,

PhD, Lecturer,
Baku State University,
23, Khalilov St., Baku, Az1148,
Republic of Azerbaijan,
mamedova_yegane75@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0003-9612-7670>

Мамедов Ибрагим Гариб оглы,
д.х.н., профессор,
Бакинский государственный университет,
Az-1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23,
Республика Азербайджан,
✉ bsu.nmrlab@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5757-9899>

Ibrahim G. Mamedov,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Baku State University,
23, Khalilov St., Baku, Az1148,
Republic of Azerbaijan,
✉ bsu.nmrlab@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5757-9899>

Вклад авторов

С.А. Нифтуллаева – проведение экспериментов, обработка полученных данных, подготовка материалов для статьи.
Е.В. Мамедова – разработка концепции исследования, развитие методологии.
И.Г. Мамедов – предложение идеи, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Contribution of the authors

Sayad A. Niftullayeva – conducting experiments, data obtained processing, materials preparing for the manuscript.
Yegana V. Mamedova – research concept and methodology development.
Ibrahim G. Mamedov – author of the idea, results discussion, writing the text of the manuscript.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Поступила в редакцию 03.04.2023.
Одобрена после рецензирования 25.09.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

Information about the article

The article was submitted 03.04.2023.
Approved after reviewing 25.09.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 615.322
EDN: YXCTAW
DOI: 10.21285/achb.908



Аминокислотный состав пыльцы *Pinus sylvestris* L. и *Pinus sibirica* Du Tour, произрастающих в Прибайкалье

В.Г. Ширеторова*✉, С.А. Эрдынеева***, Л.Д. Раднаева***

*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

**Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

Аннотация. Целью проведенного исследования являлось определение качественного и количественного аминокислотного состава пыльцы *Pinus sylvestris* L. и *Pinus sibirica* Du Tour. Сосновую пыльцу собирали в июне 2021 года в местах естественного произрастания на юго-восточном побережье озера Байкал. Массовую долю сырого протеина определяли по методу Кьельдаля; состав белка и содержание отдельных аминокислот – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с постколоночной модификацией нингидрином на автоматическом анализаторе LA8080 (Hitachi, Япония). Содержание сырого протеина в пыльце составило 14,38–15,94%. Установлено, что в состав белка сосновой пыльцы входят 17 аминокислот, в том числе 9 незаменимых: валин, изолейцин, лейцин, треонин, метионин, фенилаланин, лизин, а также гистидин и аргинин. Содержание суммы аминокислот составило 141,4–156,5 мг/г, в том числе незаменимых аминокислот 45,9–48,4%. Доминирующими в пыльце *Pinus sylvestris* и *Pinus sibirica* являются (мг/г): моноаминодикарбоновые кислоты – глутаминовая (21,3–24,2) и аспарагиновая (13,0–14,2), диаминокарбоновая кислота аргинин (17,0–17,4) и гетероциклическая аминокислота пролин (14,7–16,2). Полученные результаты могут быть полезны при разработке лекарственных средств и биологически активных добавок на основе пыльцы *Pinus sylvestris* и *Pinus sibirica*, обладающих ввиду наличия вышеуказанных аминокислот ноотропным, иммуномодулирующим, кардиостимулирующим, детоксикационным действием.

Ключевые слова: сосновая пыльца, аминокислоты, *Pinus sylvestris*, *Pinus sibirica*

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания Байкальского института природопользования СО РАН (AAAA-A21-121011890027-0) и при частичной финансовой поддержке гранта Бурятского государственного университета на проведение инициативных исследований № 23-10-0502.

Для цитирования: Ширеторова В.Г., Эрдынеева С.А., Раднаева Л.Д. Аминокислотный состав пыльцы *Pinus sylvestris* L. и *Pinus sibirica* Du Tour, произрастающих в Прибайкалье // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 1. С. 135–141. DOI: 10.21285/achb.908. EDN: YXCTAW.

BRIEF COMMUNICATION

Amino acid composition of pollen *Pinus sylvestris* L. and *Pinus sibirica* Du Tour growing in the Baikal region

Valentina G. Shiretorova*✉, Svetlana A. Erdyneeva***, Larisa D. Radnaeva***

*Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russian Federation

**Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

Abstract. The purpose of the study was to determine the qualitative and quantitative amino acid composition of pollen *Pinus sylvestris* L. and *Pinus sibirica* Du Tour. Pine pollen was collected in June 2021 at natural sites on the southeastern coast of Lake Baikal. The mass fraction of crude protein was determined by the Kjeldahl method; the protein composition and individual amino acid content were determined by high-performance liquid chromatography with post-column modification of ninhydrin on an LA8080 automatic analyser (Hitachi, Japan). The crude protein content of the pollen was 14.38–15.94%. Pine pollen protein is shown to contain 17 amino acids, including 9 essential amino acids: valine, isoleucine, leucine, threonine, methionine, phenylalanine, lysine, histidine, and arginine. The content of the sum of amino acids was 141.4–156.5 mg/g, including essential amino acids 45.9–48.4%. The following amino acids are dominant in *Pinus sylvestris* and *Pinus sibirica* pollens (mg/g): monoaminodicarboxylic acids – glutamic (21.3–24.2) and aspartic (13.0–14.2), diamino-carboxylic acid arginine (17.0–17.4) and heterocyclic amino acid proline

© Ширеторова В.Г., Эрдынеева С.А., Раднаева Л.Д., 2024

(14.7–16.2). The obtained results can be useful in the development of drugs and biologically active additives based on pollen *Pinus sylvestris* and *Pinus sibirica*, which, due to the presence of the above amino acids, have a nootropic, immunomodulatory, cardiac stimulating, and detoxifying effect.

Keywords: pine pollen, amino acids, *Pinus sylvestris*, *Pinus sibirica*

Funding. The study was carried out within the framework of the state task of the Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (AAAA-A21-121011890027-0) and partly supported by grant of Banzarov Buryat State University no. 23-10-0502.

For citation: Shiretorova V.G., Erdyneeva S.A., Radnaeva L.D. Amino acid composition of pollen *Pinus sylvestris* L. and *Pinus sibirica* Du Tour growing in the Baikal region. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(1):135-141. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.908. EDN: YXCTAW.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых конкурентоспособных биологически активных добавок из отечественного растительного сырья, обладающих лечебно-профилактическим эффектом, широким спектром действия и малой токсичностью, в современных условиях является одной из приоритетных задач российского здравоохранения. Изучение и введение в медицинскую практику растений, издавна используемых в народной медицине и обладающих значительными запасами сырья, может служить одним из путей решения данной задачи.

Ценным источником биологически активных веществ является сосновая пыльца, которая содержит витамины, фенольные соединения, макро- и микроэлементы, ферменты и коферменты, моно- и полисахариды, аминокислоты, жиры и пищевые волокна [1–5]. На территории Китая пыльца сосны Массона (*Pinus massoniana*) на протяжении тысячелетий широко используется в лечебно-профилактических целях, а также в качестве добавки к пище. Результаты фармакологических и клинических исследований показали, что экстракты из пыльцы *P. massoniana* обладают антиоксидантной, противовирусной, противовоспалительной, иммуномодулирующей и гепатопротекторной активностью [6–11]. Для экстрактов из пыльцы *P. densiflora*, произрастающей в Корее, установлены антиоксидантная активность и противовоспалительное действие [6, 12].

Известно, что лечебное действие растений связано с содержанием в них комплекса биологически активных веществ, в том числе аминокислот. Для большинства аминокислот характерен широкий диапазон фармакологической активности: кардиотонической, липотропной, гепатопротекторной, противосудорожной, седативной и др. Аминокислоты выполняют важную роль в поддержании баланса азота в организме, регуляции иммунной системы, являются основой для синтеза белка и целого спектра соединений (ферментов, гормонов, специализированных тканевых белков, нуклеиновых кислот и др.), обладающих биологической активностью [13, 14]. Высокое содержание некоторых аминокислот в лекарственных растениях усиливает их терапевтический эффект и определяет потенциал их использования в составе лечебных сборов и биологически активных добавок [15–17]. Многие аминокислоты играют важную роль в реакции растений на стрессовые воздействия окружающей среды, снижая

патологические и повреждающие эффекты, обусловленные окислительными воздействиями различной природы [18].

Большой опыт применения пыльцы сосен азиатских видов в народной медицине, доказанный широкий спектр биологической активности, растущая во всем мире популярность биологически активных добавок на основе сосновой пыльцы позволяют сделать вывод о перспективности исследования пыльцы отечественных видов сосен, широко распространенных на территории России: *P. sylvestris* L. и *P. sibirica* Du Tour. Литературные данные по аминокислотному составу сосновой пыльцы данных видов носят единичный характер [19, 20].

В связи с вышесказанным целью проведенного исследования являлось определение качественного состава и количественного содержания аминокислот в пыльце *P. sylvestris* и *P. sibirica*, произрастающих в Прибайкалье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы пыльцы сосен были собраны в начале июня 2021 г. в месте естественного произрастания – в Кабанском районе Республики Бурятия на юго-восточном побережье озера Байкал. Микростробилы (мужские шишки) собирали за 1–3 дня до начала пыления, затем сушили при комнатной температуре до полного высыпания пыльцы. Пыльцу отделяли от посторонних примесей просеиванием на ситах и до проведения анализа хранили в герметичной стеклянной таре при 2–3 °С.

Для подтверждения присутствия аминокислот проводили качественное обнаружение с помощью нингидриновой реакции с водными извлечениями сосновой пыльцы, а также метода тонкослойной хроматографии с использованием пластинок ПТСХ-П-А-УФ (Sorbfil, Россия) и системы растворителей *n*-бутанол – уксусная кислота ледяная – вода (соотношение 4:1:1). Для проявления хроматограмм использовали спиртовой раствор нингидрина (0,2%).

Содержание сырого протеина в сосновой пыльце определяли по методу Кьельдаля¹.

Для установления качественного состава и определения содержания аминокислот в пыльце сосен использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию с постколоночной модификацией нингидрином. Для определения аминокислот в пробе проводили гидролиз в HCl (6н) при 110 °С в течение 22 ч

¹ГОСТ Р 51417-99. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли азота и вычисление массовой доли сырого протеина. Метод Кьельдаля. М., 2002. 8 с.

в ампулах, запаянных под током аргона. Полученный гидролизат упаривали, затем высушивали и хранили в эксикаторе над гидроксидом натрия (гранулированным). Непосредственно перед проведением анализа сухой гидролизат (пробу) разводили в буферном растворе (рН 2,2) из расчета 1 мг белка на 1 мл буфера. Анализ выполняли на автоматическом анализаторе LA8080 Hitachi (Hitachi, Япония), оснащенный ионообменной колонкой #2622 80×4,6 мм и предколонкой для подавления аммонийного пика, постколоночным реактором для модификации аминокислот нингидрином, а также спектрофотометрическим детектором. Условия анализа были следующие: температура колонки 20–90 °С; температура нингидринового реактора 125 °С; рабочее давление 1,6 МПа; поток элюента 0,2 мл/мин; измерительный канал 1 с длиной волны 440 нм, канал 2 с длиной волны 570 нм. Для определения количественного содержания перед анализом партии проб в тех же условиях проводили анализ стандартного образца смеси 17 аминокислот с известной концентрацией (Pickering's Calibration Standard (catalog no. 1700-0155), США). Необходимо отметить, что в процессе кислотного гидролиза происходят следующие изменения аминокислот: триптофан разрушается практически полностью, аспарагин и глутамин переходят в аспарагиновую и глутаминовую кислоты, цистеин окисляется до цистина.

При выполнении исследования в рамках госзадания использовалось оборудование Центра коллективного пользования Байкальского института природопользования СО РАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы пыльцы *P. sylvestris* и *P. sibirica* представляли собой мелкодисперсный сыпучий порошок, цвет которого варьировал от светло-желтого до желтого. Присутствие аминокислот в водных извлечениях пыльцы было подтверждено реакцией с нингидрином: наблюдалось красно-фиолетовое окрашивание извлечения, а также зоны, окрашенные в сине-фиолетовый цвет на хроматографических пластинках.

Содержание сырого протеина в пыльце составило, % от массы абсолютно сухого сырья: *P. sylvestris* – 14,38±0,22, *P. sibirica* – 15,94±0,12.

По результатам анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в пыльце *P. sylvestris* и *P. sibirica* было идентифицировано 17 аминокислот, в том числе 9 относящихся к незаменимым: треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, фенилаланин, лизин, гистидин и аргинин. Доля незаменимых аминокислот составила 45,9–46,4% от общей суммы (таблица).

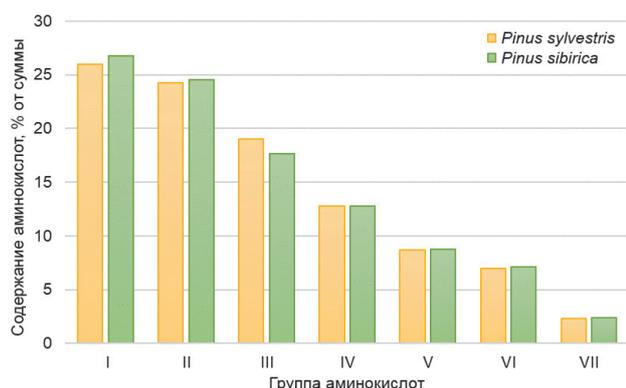
Анализ группового состава аминокислот белка сосновой пыльцы (рисунок) показал, что преобладающими (26–27% от суммы всех аминокислот) являются моноаминомонокарбоновые и моноаминодикарбоновые кислоты (24%). Содержание диаминокарбоновых, гетероциклических, оксимоноаминокарбоновых и ароматических аминокислот составило 7–19% от общей суммы. Значительно более низкая доля – 2,3–2,4% – была характерна для серосодержащих компонентов – цистина и метионина. Относительно содержания аминокислот можно отметить сходство образцов пыльцы исследуемых видов сосен. Незначительные отличия (в 1,1–1,3 раза) наблюдались лишь в содержании валина и аргинина.

Содержание аминокислот в пыльце *Pinus sylvestris* и *Pinus sibirica*

Amino acids content in *Pinus sylvestris* and *Pinus sibirica*

Наименование аминокислоты	<i>Pinus sylvestris</i> , мг/г (% от суммы)	<i>Pinus sibirica</i> , мг/г (% от суммы)	<i>Pinus sylvestris</i> [19], мг/г (% от суммы)	<i>Pinus sibirica</i> [20], % от суммы
Аспарагиновая кислота (Asp)	13,0 (9,2)	14,2 (9,1)	12,3 (10,1)	9,5–9,7
Треонин (Thr)	5,7 (4,0)	6,4 (4,1)	5,0 (4,1)	5,1–5,2
Серин (Ser)	6,7 (4,7)	7,3 (4,7)	6,1 (5,0)	6,4–6,6
Глутаминовая кислота (Glu)	21,3 (15,1)	24,2 (15,4)	17,5 (14,3)	12,4–12,8
Глицин (Gly)	6,7 (4,7)	7,7 (4,9)	5,8 (4,8)	9,2–9,3
Аланин (Ala)	7,9 (5,6)	8,7 (5,5)	6,8 (5,6)	8,7–9,2
Валин (Val)	6,9 (4,9)	8,5 (5,4)	5,6 (4,6)	5,7–5,8
Цистин (Cys)	1,1 (0,8)	1,4 (0,9)	Не обнаружено	Не обнаружено
Метионин (Met)	2,2 (1,5)	2,4 (1,5)	1,7 (1,4)	1,3–1,4
Изолейцин (Ile)	5,6 (4,0)	6,4 (4,1)	4,4 (3,6)	4,0–4,3
Лейцин (Leu)	9,6 (6,8)	10,7 (6,9)	8,4 (6,9)	7,7–8,1
Тирозин (Tyr)	4,6 (3,3)	5,2 (3,3)	6,0 (5,0)	2,2–2,4
Фенилаланин (Phe)	5,2 (3,7)	5,9 (3,8)	5,1 (4,2)	3,1–3,3
Лизин (Lys)	9,5 (6,7)	10,7 (6,8)	8,7 (7,2)	6,8–6,9
Гистидин (His)	3,4 (2,4)	3,9 (2,5)	3,4 (2,8)	1,9–2,0
Аргинин (Arg)	17,4 (12,3)	17,0 (10,9)	15,1 (12,5)	4,7–5,7
Пролин (Pro)	14,7 (10,4)	16,2 (10,3)	9,5 (7,8)	8,9–10,1
Сумма аминокислот	141,4 (100)	156,5 (100)	121,4 (100)	–
Незаменимых аминокислот, %	46,4	45,9	47,4	41,2–41,8

Примечание. Курсивом выделены незаменимые аминокислоты.



Групповой аминокислотный состав пыльцы *Pinus sylvestris* и *Pinus sibirica*: I – моноаминомонокарбоновые (Gly, Ala, Val, Ile, Leu); II – моноаминодикарбоновые (Asp, Glu); III – диаминокислоты (Lys, Arg); IV – гетероциклические (His, Pro); V – оксимоноаминокислоты (Thr, Ser); VI – ароматические (Tyr, Phe); VII – серосодержащие (Cys, Met)

Amino acid group composition of *Pinus sylvestris* and *Pinus sibirica* pollen: I – monoaminomonocarboxylic acids (Gly, Ala, Val, Ile, Leu); II – monoaminodicarboxylic (Asp, Glu); III – monoaminocarboxylic (Lys, Arg); IV – heterocyclic (His, Pro); V – oxyaminomonocarboxylic (Thr, Ser); VI – aromatic (Tyr, Phe); VII – sulfur-containing (Cys, Met)

По содержанию аминокислот в образцах пыльцы *P. sylvestris* и *P. sibirica* можно составить следующий ряд: Glu > Asp > Arg > Pro > Leu > Lys > Ala > Val > Gly ≥ Ser > Thr > Phe > Ile > Tyr > His > Cys > Met. Доминирующими аминокислотами в пыльце *P. sylvestris* и *P. sibirica* являются (мг/г): моноаминодикарбоновые кислоты – глутаминовая (21,3–24,2) и аспарагиновая (13,0–14,2), диаминокислота аргинин (17,0–17,4) и гетероциклическая аминокислота пролин (14,7–16,2). Значительное содержание в сосновой пыльце данных аминокислот имеет практическое значение, так как глутаминовая кислота эффективна при лечении эпилепсии, сахарного диабета и некоторых других заболеваний; аспарагиновая кислота обладает гепатопротекторными свойствами, применяется для профилактики заболеваний нервной системы; аргинин действует как сосудорасширяющее средство, используется при застойной сердечной недостаточности, преэклампсии, гипертонии, стенокардии, ишемической болезни сердца и эректильной дисфункции; пролин способствует заживлению ран, ожогов, язв и нормальному функционированию суставов [21–28].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Stanley R.G., Linskens H.F. Pollen: biology, biochemistry, management. New-York: Springer Science & Business Media, 2012. 310 p.
2. Keriene I., Šauliene I., Šukiene L., Judžentienė A., Ligor M., Buszewski B. Patterns of phenolic compounds in *Betula* and *Pinus* pollen // Plants. 2023. Vol. 12, no. 2. P. 356. DOI: 10.3390/plants12020356.
3. Olennikov D.N., Shishmarev V.M., Shiretorova V.G. Alkyl cinnamates from pollen of *Pinus sylvestris* // Chemistry of Natural Compounds. 2023. Vol. 59, no. 2. P. 207–211. DOI: 10.1007/s10600-023-03957-1.
4. Ширеторова В.Г., Эрдынеева С.А., Раднаева Л.Д.

По сравнению с пыльцой *P. sylvestris*, произрастающей в Северной Осетии – Алании [19], в пыльце сосны, произрастающей на территории Бурятии, содержание суммы аминокислот выше на 16–29%, а пролина – в 1,5–1,7 раза. Повышенное накопление пролина в пыльце сосен обеспечивает ее развитие и фертильность и способствует ее устойчивости к стрессовым условиям среды, что также отмечалось и для других растений [29]. Сравнительный анализ аминокислотного состава пыльцы *P. sibirica* с литературными данными, опубликованными в 1978 г. [20], показал более высокое (в 2 раза) содержание аргинина и меньшее содержание аланина и глицина (в 1,6 и 1,9 раза соответственно) в исследуемых нами образцах, содержание остальных аминокислот отличалось незначительно. Необходимо отметить, что в исследуемых образцах пыльцы в количестве 1,1–1,4 мг/г присутствовал цистин, который ранее обнаружен не был [19, 20]. Различия полученных в ходе проведенного исследования и литературных данных в содержании отдельных аминокислот могут быть связаны с условиями произрастания, так как для территории Бурятии характерен резко континентальный климат с холодной зимой и жарким летом, а также высокая продолжительность солнечного сияния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования содержания белка и его аминокислотного состава в пыльце *P. sylvestris* и *P. sibirica* показали, что она содержит значительное количество белка (14,38–15,94%), в составе которого идентифицировано 17 аминокислот, в том числе все 9 незаменимых. Содержание суммы аминокислот составило 141,4–156,5 мг/г белка, в том числе незаменимых 45,9–48,4%. По содержанию аминокислоты расположились в следующем порядке: Glu > Asp > Arg > Pro > Leu > Lys > Ala > Val > Gly ≥ Ser > Thr > Phe > Ile > Tyr > His > Cys > Met. Доминирующими аминокислотами являются (мг/г): глутаминовая (21,3–24,2), аспарагиновая (13,0–14,2) кислоты, аргинин (17,0–17,4) и пролин (14,7–16,2). Полученные данные по аминокислотному составу могут быть полезны при разработке лекарственных средств и биологически активных добавок на основе пыльцы *P. sylvestris* и *P. sibirica*, обладающих ввиду наличия вышеуказанных аминокислот ноотропным, иммуномодулирующим, кардиостимулирующим, детоксикационным действием.

Элементный состав пыльцы *Pinus sylvestris* L., *P. sibirica* Du Tour и *P. pumila* (Pall.) Regel // Химия растительного сырья. 2022. N 2. С. 233–242. DOI: 10.14258/jcprm.20220210171. EDN: XWHTPR.

5. Erdyneeva S.A., Shiretorova V.G., Tykheev Zh.A., Radnaeva L.D. Fatty-acid composition of pollen from *Pinus sylvestris*, *P. sibirica*, and *P. pumila* // Chemistry of Natural Compounds. 2021. Vol. 57. P. 741–742. DOI: 10.1007/s10600-021-03462-3.

6. Liang S.-B., Liang N., Bu F.-L., Lai B.-Y., Zhang Y.-P., Cao H.-J. et al. The potential effects and use of Chinese herbal medicine pine pollen (*Pinus pollen*): a bibliometric

- analysis of pharmacological and clinical studies // World Journal of Traditional Chinese Medicine. 2020. Vol. 6, no. 2. P. 163–170. DOI: 10.4103/wjtc.wjtc_4_20.
7. Jin X., Cong T., Zhao L., Ma L., Li R., Zhao P., et al. The protective effects of Masson pine pollen aqueous extract on CC1₄-induced oxidative damage of human hepatic cells // International Journal of Clinical and Experimental Medicine. 2015. Vol. 8, no. 10. P. 17773–17780.
8. Zhou C., Yin S., Yu Z., Feng Y., Wei Kai, Ma W. Preliminary characterization, antioxidant and hepatoprotective activities of polysaccharides from Taishan *Pinus massoniana* pollen // Molecules. 2018. Vol. 23, no. 2. P. 281. DOI: 10.3390/molecules23020281.
9. Hongqi S., Zhou S., Huan W., Yongqiang M., Xiangyun N., Ruichang C. Taishan *Pinus massoniana* pollen polysaccharide inhibits H9N2 subtype influenza virus infection both *in vitro* and *in vivo* // Veterinary Microbiology. 2020. Vol. 248. P. 108803. DOI: 10.1016/j.vetmic.2020.108803.
10. Sha Z., Shang H., Miao Y., Huang J., Niu X., Chen R. Polysaccharides from *Pinus massoniana* pollen improve intestinal mucosal immunity in chickens // Poultry Science. 2021. Vol. 100, no. 2. P. 507–516. DOI: 10.1016/j.psj.2020.09.015.
11. Ma D., Wang Z., He Z., Wang Z., Chen Q., Qin F., et al. Pine pollen extract alleviates ethanol-induced oxidative stress and apoptosis in HepG2 cells via MAPK signaling // Food and Chemical Toxicology. 2023. Vol. 171. P. 113550. DOI: 10.1016/j.fct.2022.113550.
12. Choi E.-M. Antinociceptive and antiinflammatory activities of pine (*Pinus densiflora*) pollen extract // Phytotherapy Research. 2007. Vol. 21, no. 5. P. 471–475. DOI: 10.1002/ptr.2103.
13. Табаленкова Г.Н., Розенцвет О.А. Аминокислотный состав листьев трех видов рода *Artemisia* L., произрастающих в условиях Приэльтона // Химия растительного сырья. 2021. N 3. С. 219–225. DOI: 10.14258/jcprm.2021038736. EDN: XWRYHF.
14. Недилько О.В., Яницкая А.В. Изучение аминокислотного состава надземной и подземной частей солодки голой // Химия растительного сырья. 2020. N 1. С. 251–256. DOI: 10.14258/jcprm.2020014678. EDN: LBKAWL.
15. Moran-Palacio E.F., Tortoledo-Ortiz O., Yañez-Farías G.A., Zamora-Álvarez L.A., Stephens-Camacho N.A., Soñanez-Organis J.G., et al. Determination of amino acids in medicinal plants from Southern Sonora, Mexico // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. 2014. Vol. 13, no. 4. P. 601–606. DOI: 10.4314/tjpr.v13i4.17.
16. Alsaedi S., Aljeddani G. Phytochemical analysis and bioactivity screening of primary and secondary metabolic products of medicinal plants in the Valleys of Medina Region Saudi Arabia // Advances in Biological Chemistry. 2022. Vol. 12, no. 4. P. 92–115 DOI: 10.4236/abc.2022.124009.
17. Wani S.S, Dar P.A, Zargar S.M, Dar T.A. Therapeutic potential of medicinal plant proteins: present status and future perspectives // Current Protein & Peptide Science. 2020. Vol. 21, no. 5. P. 443–487. DOI: 10.2174/1389203720666191119095624.
18. Trovato M., Funck D., Forlani G., Okumoto S., Amir R. Editorial: amino acids in plants: regulation and functions in development and stress defense // Frontiers in Plant Science. 2021. Vol. 12. P. 772810. DOI: 10.3389/fpls.2021.772810.
19. Бидарова Ф.Н., Сидакова Т.М., Кисиева М.Т. Исследование аминокислотного состава пыльцы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), произрастающей на территории РСО-Алания // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. N 12-2. С. 267–271. EDN: YMNHUE.
20. Аларкон Н.Л., Минина Е.Г., Митрофанов Т.К., Ларионова Н.А., Толкачев О.Н. Аминокислоты пыльцы кедров сибирского // Физиология растений. 1978. Т. 25. N 4. С. 855–857.
21. Budniak L., Slobodianiuk L., Marchyshyn S., Potishnyi I. Determination of amino acids of plants from *Angelica* L. genus by HPLC method // Pharmacia. 2022. Vol. 69, no. 2. P. 437–446. DOI: 10.3897/pharmacia.69.e83705.
22. Кудряшева А.А., Преснякова О.П. Медико-биологические особенности натуральных пищевых аминокислот // Пищевая промышленность. 2014. N 3. С. 68–73. EDN: RWFTMT.
23. Wu G. Amino acids: metabolism, functions, and nutrition // Amino Acids. 2009. Vol. 37. P. 1–17. DOI: 10.1007/s00726-009-0269-0.
24. Сырочая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А., Петюнина В.Н., Грабовецкая Е.Р., Андреева С.В. [и др.]. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: монография. В 2 т. Харьков: Щедра садиба плюс, 2015. Т. 2. 268 с.
25. Pahlavani N., Jafari M., Sadeghi O., Rezaei M., Rasad H., Rahdar H.A., Entezari M.H. L-arginine supplementation and risk factors of cardiovascular diseases in healthy men: a double-blind randomized clinical trial // F1000Research. 2014. Vol. 3. P. 306. DOI: 10.12688/f1000research.5877.1.
26. Appleton J. Arginine: clinical potential of a semi-essential amino acid // Alternative Medicine Review. 2002. Vol. 7, no. 6. P. 512–522.
27. Wu G., Bazer F.W., Burghardt R.C., Johnson G.A., Kim S.W., Knabe D.A., et al. Proline and hydroxyproline metabolism: implications for animal and human nutrition // Amino Acids. 2011. Vol. 40. P. 1053–1063. DOI: 10.1007/s00726-010-0715-z.
28. Hu S., He W., Wu G. Hydroxyproline in animal metabolism, nutrition, and cell signaling // Amino Acids. 2022. Vol. 54. P. 513–528. DOI: 10.1007/s00726-021-03056-x.
29. Trovato M., Forlani G., Signorelli S., Funck D. Proline metabolism and its functions in development and stress tolerance // Osmoprotectant-mediated abiotic stress tolerance in plants: recent advances and future perspectives / eds M.A. Hossain, V. Kumar, D.J. Burrett, M. Fujita, P.S.A. Mäkelä. Cham: Springer, 2019. P. 41–72. DOI: 10.1007/978-3-030-27423-8_2.

REFERENCES

1. Stanley R.G., Linskens H.F. *Pollen: biology, biochemistry, management*. New-York: Springer Science & Business Media; 2012, 310 p.
2. Keriene I., Šauliene I., Šukienė L., Judžentienė A., Ligor M., Buszewski B. Patterns of phenolic compounds in *Betula* and *Pinus* pollen. *Plants*. 2023;12(2):356. DOI: 10.3390/plants12020356.
3. Olennikov D.N., Shishmarev V.M., Shiretorova V.G.

Alkyl cinnamates from pollen of *Pinus sylvestris*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2023;59(2):207-211. DOI: 10.1007/s10600-023-03957-1.

4. Shiretorova V.G., Erdyneeva S.A., Radnaeva L.D. Elemental composition of the *Pinus sylvestris* L., *P. sibirica* Du Tour and *P. pumila* (Pall.) Regel pollen. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*. 2022;2:233-242. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.20220210171. EDN: XWHTPR.

5. Erdyneeva S.A., Shiretorova V.G., Tykheev Zh.A., Radnaeva L.D. Fatty-acid composition of pollen from *Pinus sylvestris*, *P. sibirica*, and *P. pumila*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2021;57:741-742. DOI: 10.1007/s10600-021-03462-3.

6. Liang S.-B., Liang N., Bu F.-L., Lai B.-Y., Zhang Y.-P., Cao H.-J. et al. The potential effects and use of Chinese herbal medicine pine pollen (*Pinus pollen*): a bibliometric analysis of pharmacological and clinical studies. *World Journal of Traditional Chinese Medicine*. 2020;6(2):163-170. DOI: 10.4103/wjtc.wjtc_4_20.

7. Jin X., Cong T., Zhao L., Ma L., Li R., Zhao P., et al. The protective effects of Masson pine pollen aqueous extract on CC₄-induced oxidative damage of human hepatic cells. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*. 2015;8(10):17773-17780.

8. Zhou C., Yin S., Yu Z., Feng Y., Wei Kai, Ma W. Preliminary characterization, antioxidant and hepatoprotective activities of polysaccharides from Taishan *Pinus massoniana* pollen. *Molecules*. 2018;23(2):281. DOI: 10.3390/molecules23020281.

9. Hongqi S., Zhou S., Huan W., Yongqiang M., Xiangyun N., Ruichang C. Taishan *Pinus massoniana* pollen polysaccharide inhibits H9N2 subtype influenza virus infection both *in vitro* and *in vivo*. *Veterinary Microbiology*. 2020;248:108803. DOI: 10.1016/j.vetmic.2020.108803.

10. Sha Z., Shang H., Miao Y., Huang J., Niu X., Chen R. Polysaccharides from *Pinus massoniana* pollen improve intestinal mucosal immunity in chickens. *Poultry Science*. 2021;100(2):507-516. DOI: 10.1016/j.psj.2020.09.015.

11. Ma D., Wang Z., He Z., Wang Z., Chen Q., Qin F., et al. Pine pollen extract alleviates ethanol-induced oxidative stress and apoptosis in HepG2 cells via MAPK signaling. *Food and Chemical Toxicology*. 2023;171:113550. DOI: 10.1016/j.fct.2022.113550.

12. Choi E.-M. Antinociceptive and antiinflammatory activities of pine (*Pinus densiflora*) pollen extract. *Phytotherapy Research*. 2007;21(5):471-475. DOI: 10.1002/ptr.2103.

13. Tabalenkova G.N., Rozentsvet O.A. Amino acid composition of leaves of three species of *Artemisia* L. growing in the Elton region. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*. 2021;3:219-225. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2021038736. EDN: XWRYHF.

14. Nedil'ko O.V., Yanitskaya A.V. The study of amino acid content of *Glycyrrhiza glabra* overground and underground parts. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*. 2020;1:251-256. (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2020014678. EDN: L BKAWL.

15. Moran-Palacio E.F., Tortoledo-Ortiz O., Yañez-Farías G.A., Zamora-Álvarez L.A., Stephens-Camacho N.A., Soñanez-Organis J.G., et al. Determination of amino acids in medicinal plants from Southern Sonora, Mexico. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 2014;13(4):601-606. DOI: 10.4314/tjpr.v13i4.17.

16. Alsaedi S., Aljeddani G. Phytochemical analysis and

bioactivity screening of primary and secondary metabolic products of medicinal plants in the Valleys of Medina Region Saudi Arabia. *Advances in Biological Chemistry*. 2022;12(4):92-115 DOI: 10.4236/abc.2022.124009.

17. Wani S.S., Dar P.A., Zargar S.M., Dar T.A. Therapeutic potential of medicinal plant proteins: present status and future perspectives. *Current Protein & Peptide Science*. 2020;21(5):443-487. DOI: 10.2174/1389203720666191119095624.

18. Trovato M., Funck D., Forlani G., Okumoto S., Amir R. Editorial: amino acids in plants: regulation and functions in development and stress defense. *Frontiers in Plant Science*. 2021;12:772810. DOI: 10.3389/fpls.2021.772810.

19. Bidarova F.N., Sidakova T.M., Kisieva M.T. The amino acid composition of pine pollen (*Pinus sylvestris* L.), growing on the territory of RNO-Alania. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanii = International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2017;12-2:267-271. (In Russian). EDN: YMHHUE.

20. Alarkon N.L., Minina E.G., Mitrofanov T.K., Larionova N.A., Tolkachev O.N. Amino acids of Siberian cedar pollen. *Fiziologiya rastenii*. 1978;25(4):855-857. (In Russian).

21. Budniak L., Slobodianiuk L., Marchyshyn S., Potishnyi I. Determination of amino acids of plants from *Angelica* L. genus by HPLC method. *Pharmacia*. 2022;69(2):437-446. DOI: 10.3897/pharmacia.69.e83705.

22. Kudryasheva A.A., Presnyakova O.P. Medical and biological features of natural food amino acids. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 2014;3:68-73. (In Russian). EDN: RWFTMT.

23. Wu G. Amino acids: metabolism, functions, and nutrition. *Amino Acids*. 2009;37:1-17. DOI: 10.1007/s00726-009-0269-0.

24. Syrovaya A.O., Shapoval L.G., Makarov V.A., Petyunina V.N., Grabovetskaya E.R., Andreeva S.V., et al. *Amino acids through the eyes of chemists, pharmacists, biologists*. In 2 vol. Kharkov: Shchedra sadiba plyus; 2015, vol. 2, 268 p. (In Russian).

25. Pahlavani N., Jafari M., Sadeghi O., Rezaei M., Rasad H., Rahdar H.A., Entezari M.H. L-arginine supplementation and risk factors of cardiovascular diseases in healthy men: a double-blind randomized clinical trial. *F1000Research*. 2014;3:306. DOI: 10.12688/f1000research.5877.1.

26. Appleton J. Arginine: clinical potential of a semi-essential amino acid. *Alternative Medicine Review*. 2002;7(6):512-522.

27. Wu G., Bazer F.W., Burghardt R.C., Johnson G.A., Kim S.W., Knabe D.A., et al. Proline and hydroxyproline metabolism: implications for animal and human nutrition. *Amino Acids*. 2011;40:1053-1063. DOI: 10.1007/s00726-010-0715-z.

28. Hu S., He W., Wu G. Hydroxyproline in animal metabolism, nutrition, and cell signaling. *Amino Acids*. 2022;54:513-528. DOI: 10.1007/s00726-021-03056-x.

29. Trovato M., Forlani G., Signorelli S., Funck D. Proline metabolism and its functions in development and stress tolerance. In: Hossain M.A., Kumar V., Burritt D.J., Fujita M., Mäkelä P.S.A. (eds). *Osmoprotectant-mediated abiotic stress tolerance in plants: recent advances and future perspectives*. Cham: Springer; 2019, p. 41-72. DOI: 10.1007/978-3-030-27423-8_2.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ширеторова Валентина Германовна,
к.т.н., старший научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
✉ vgshiretorova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3528-5101>

Эрдынеева Светлана Аркадьевна,
к.фарм.н.,
научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
старший преподаватель,
Бурятский государственный университет
им. Доржи Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а,
Российская Федерация,
esssa198013@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4330-5723>

Раднаева Лариса Доржиевна,
д.х.н.,
главный научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
Российская Федерация,
заведующий кафедрой,
Бурятский государственный университет
им. Доржи Банзарова,
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а,
Российская Федерация,
radld@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2886-1075>

Вклад авторов

В.Г. Ширеторова – разработка концепции исследования, сбор образцов, обсуждение результатов, написание текста статьи.
С.А. Эрдынеева – сбор образцов, проведение анализа, обработка полученных данных.
Л.Д. Раднаева – разработка концепции исследования, редактирование текста статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 15.06.2023.
Одобрена после рецензирования 19.09.2023.
Принята к публикации 29.02.2024.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentina G. Shiretorova,
Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
✉ vgshiretorova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3528-5101>

Svetlana A. Erdyneeva,
Cand. Sci. (Pharmacology),
Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
Senior Lecturer,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
esssa198013@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4330-5723>

Larisa D. Radnaeva,
Dr. Sci. (Chemistry),
Chief Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sakhyanova St., Ulan-Ude, 670047,
Russian Federation,
Head of the Department,
Banzarov Buryat State University,
24a, Smolin St., Ulan-Ude, 670000,
Russian Federation,
radld@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2886-1075>

Contribution of the authors

Valentina G. Shiretorova – conceptualization, methodology, sampling, discussion of the results, original draft preparation, and editing of the manuscript.
Svetlana A. Erdyneeva – sampling, analysis, discussion of the results.
Larisa D. Radnaeva – supervision, review, editing of the manuscript.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 15.06.2023.
Approved after reviewing 19.09.2023.
Accepted for publication 29.02.2024.

Уважаемые читатели!

Приглашаем Вас к активному творческому сотрудничеству по научным направлениям:

- Химические науки
- Физико-химическая биология
- Химическая технология

Журнал «Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология» включен в перечень рецензируемых научных изданий (Перечень ВАК) и следующие базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Web of Science (ESCI), Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO Publishing Databases, European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences (ERIH PLUS), ВИНИТИ РАН, система Российского индекса научного цитирования, представлен в электронной библиотеке Cyberleninka, Directory of Open Access Journals (DOAJ) и описан в Ulrich's Periodicals Directory.

Публикациям журнала присваивается DOI (Digital object identifier).

Редколлегия

Dear readers!

We would like to invite you to creative cooperation in the fields:

- Chemical Sciences
- Physical-Chemical and General Biology
- Chemical Technology

The Journal "Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya" is included in the list of journals which are regarded as academic publications by the State Commission for Academic Degrees and Titles (VAK). The Journal also is indexing in Russian Science Citation Index (RSCI), Web of Science (ESCI), Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO Publishing Databases, European Reference Index for the Humanities and the Social Sciences (ERIH PLUS), VINITI Database (Referativnyi Zhurnal), Russian Science Citation Index, included in the digital scientific library Cyberleninka, Directory of Open Access Journals (DOAJ) and is described in Ulrich's Periodicals Directory.

Publications are assigned a DOI (Digital object identifier).

Editorial Board

**ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

Том 14 N 1 (48) 2024

**PROCEEDINGS OF UNIVERSITIES
APPLIED CHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY**

Volume 14 No. 1 (48) 2024

Редактор Ф.А. Посысоева

Перевод на английский язык:

А.В. Квеглис, Thomas Beavitt, Е.А. Привалова

Верстка Т.С. Жевлакова

Дата выхода в свет 28.03.2024. Формат 60 x 90 / 8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 18,5.
Тираж 500 экз. Зак. 9. Поз. плана 5н.

Отпечатано в типографии издательства
ФГБОУ ВО «ИРНТУ»

Адрес типографии:

Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83А

Издание распространяется бесплатно

ФГБОУ ВО «ИРНТУ»,

Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83